



Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik

Zadania z 44. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Waszyngtonie (USA)
21-30.07.2012 r.

ZADANIA TEORETYCZNE

Stale fizyczne, wzory i równania

Liczba Avogadro, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Stała Boltzmanna, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Uniwersalna stała gazowa, $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Prędkość światła, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

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

Masa elektronu, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standardowe ciśnienie, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Ciśnienie atmosferyczne, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero skali Celsjusza: 273,15 K

1 nanometr (nm) = 10^{-9} m

1 pikometr (pm) = 10^{-12} m

Równanie koła: $x^2 + y^2 = r^2$

Powierzchnia koła: πr^2

Obwód koła: $2\pi r$

Objętość kuli: $4\pi r^3/3$

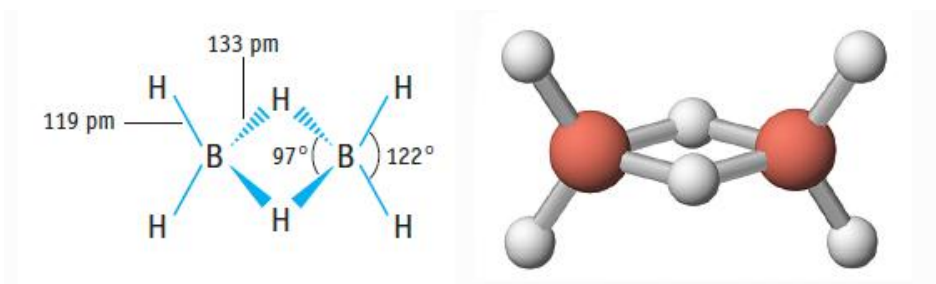
Powierzchnia kuli: $4\pi r^2$

Prawo dyfrakcji Braggów: $\sin \theta = n\lambda/2d$

ZADANIE 1

a. Wodorki boru i inne związki boru

Chemiczne właściwości wodorków boru zostały opracowane po raz pierwszy przez Alfreda Stocka (1876-1946). Opisanych zostało ponad 20 elektroobojętnych, cząsteczkowych wodorków boru o ogólnym wzorze B_xH_y . Najprostszym wodorkiem boru jest B_2H_6 , diboran.



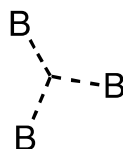
a1. Na podstawie poniższych danych wyprowadź wzory **cząsteczkowe** dwóch innych członków tego szeregu wodorków boru, **A** i **B**.

Substancja	Stan skupienia (25 °C, 1 bar)	Procent masowy boru	Masa molowa (g/mol)
A	Ciecz	83,1	65,1
B	Ciało stałe	88,5	122,2

a2. William Lipscomb otrzymał Nagrodę Nobla z chemii w roku 1976 za “badania struktur wodorków boru rzucające światło na zagadnienia wiązania chemicznego”. Lipscomb stwierdził, że *we wszystkich wodorkach boru, każdy atom boru połączony jest typowym, 2-elektronowym wiązaniem z przynajmniej jednym atomem wodoru (B–H)*. Występują jednak także dodatkowe wiązania różnych typów. Lipscomb opracował schemat opisu struktury boranu przez przypisanie mu liczby *styx*, gdzie:

s = liczba mostków B–H–B w cząsteczce

t = liczba trójcentrych wiązań BBB w cząsteczce



y = liczba dwucentrowych wiązań B–B w cząsteczce

x = liczba grup BH₂ w cząsteczce

Liczba $styx$ dla B₂H₆ wynosi 2002. Zaproponuj strukturę tetraboranu, B₄H₁₀, o liczbie $styx$ wynoszącej 4012.

a3. Zawierający bor związek składa się z boru, węgla, chloru i tlenu (B₄CCl₆O). Pomiary spektroskopowe wykazują, że cząsteczka tego związku ma dwa typy atomów B, o tetraedrycznym i płaskim trygonalnym układzie wiązań, pozostające w proporcji ilościowej, odpowiednio, 1:3. Widma te wykazują także istnienie grupy CO z potrójnym wiązaniem. Wiedząc, że wzór cząsteczki tego związku ma postać B₄CCl₆O, zaproponuj jej strukturę.

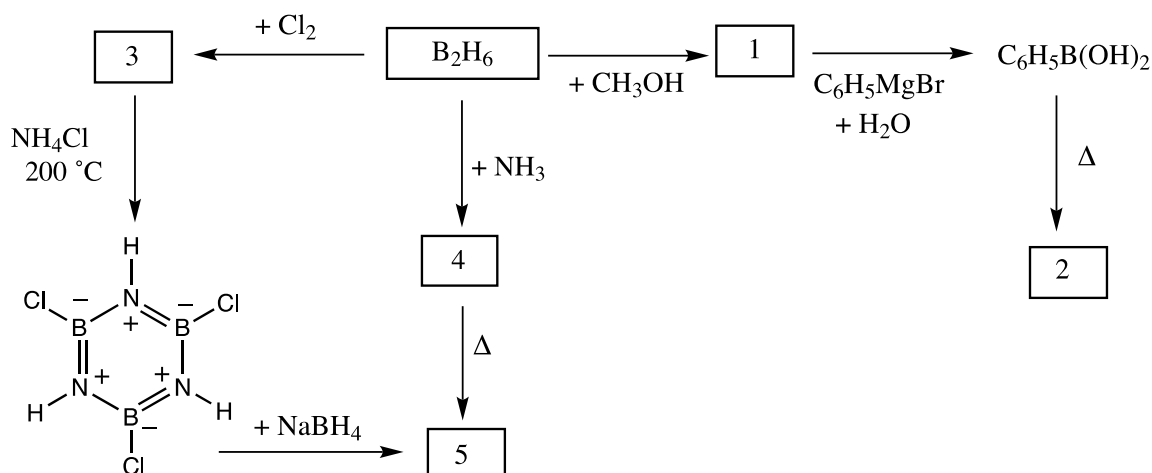
b. Termochemia związków boru

Wyznacz entalpię dysocjacji pojedynczego wiązania B–B w cząsteczce B₂Cl₄(g), na podstawie następujących danych:

Wiązanie	Entalpia dysocjacji wiązania (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242
Związek	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
BCl ₃ (g)	–403
B ₂ Cl ₄ (g)	–489

c. Chemiczne właściwości diboranu

Podaj strukturę każdego oznaczonego cyfrą związku na poniższym schemacie. Każdy z tych ponumerowanych związków zawiera bor.



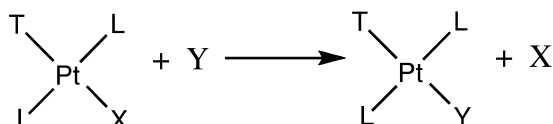
UWAGI:

- Temperatura wrzenia związku 5 wynosi 55 °C.
- We wszystkich reakcjach stosowano nadmiar odczynników.
- Obniżenie temperatury krzepnięcia dla 0,312 g związku 2 w 25,0 g benzenu wynosi 0,205 °C. Stała krioskopowa dla benzenu wynosi 5,12 °C/mol (stężenie molalne!)

ZADANIE 2

Połączenia platyny(II), izomery i efekt *trans*.

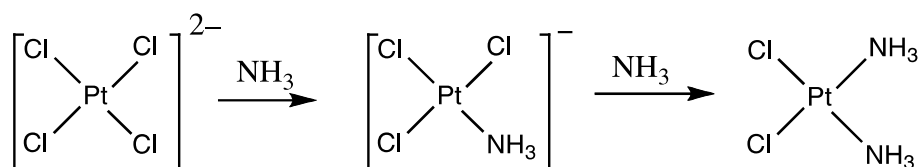
Platyna i inne metale grupy 10. tworzą kompleksy płaskie kwadratowe, których mechanizmy reakcji są intensywnie badane. Na przykład, wiadomo, że reakcje podstawienia tych kompleksów zachodzą z retencją ich stereochemicznej konfiguracji.



Wiadomo także, że szybkość podstawiania ligandu X przez Y zależy od natury ligandu znajdującego się w położeniu *trans* względem X, tzn. od ligandu T. Wpływ ten znany jest jako **efekt *trans***. Jeśli T jest jedną z cząsteczek lub jonów z poniższej listy, szybkość podstawiania w pozycji *trans* maleje z lewa na prawo.



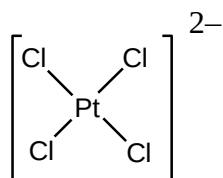
a. To, czy powstaje izomer *cis*-, czy *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, zależy od efektu *trans*. Izomer *cis*, chemioterapeutyk stosowany w leczeniu nowotworów i nazywany zwykle cisplatyną, otrzymuje się w reakcji K_2PtCl_4 z amoniakiem.



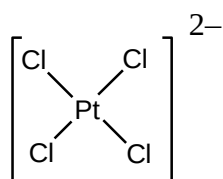
a1. Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery płaskiej, kwadratowej cząsteczki związku platyny(II) o wzorze $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (gdzie py = pirydyna, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

a2. Napisz równania reakcji, uwzględniając produkty przejściowe (jeśli powstają), pokazujące otrzymywanie, w roztworze wodnym, każdego ze stereoizomerów $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{-}$ używając jako reagentów PtCl_4^{2-} , NH_3 i NO_2^{-} . Reakcje te są kontrolowane kinetycznie przez efekt *trans*.

Izomer *cis*:

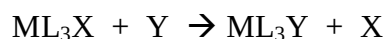


Izomer *trans*:



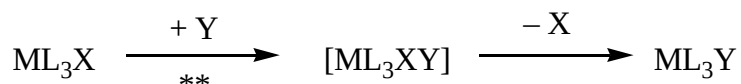
b. Kinetyczne badania reakcji podstawienia kompleksów płaskich kwadratowych

Reakcje podstawienia ligandu X przez Y w kompleksach płaskich kwadratowych:



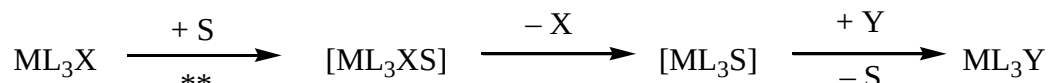
mogą zachodzić na jednej z dwóch, albo na obu drogach:

- *Bezpośrednie podstawienie*: Dochodzący ligand Y przyłącza się do jonu centralnego, tworząc pięciokoordynacyjny kompleks, który następnie szybko odłącza ligand X z wytworzeniem produktu ML_3Y .



** = etap limitujący szybkość, stała szybkości = k_Y

- *Podstawienie z udziałem rozpuszczalnika.* Częsteczka rozpuszczalnika S przyłącza się do jonu centralnego z wytworzeniem ML_3XS , z którego następnie odłącza się X i powstaje ML_3S . Y szybko podstawia S, tworząc ML_3Y .



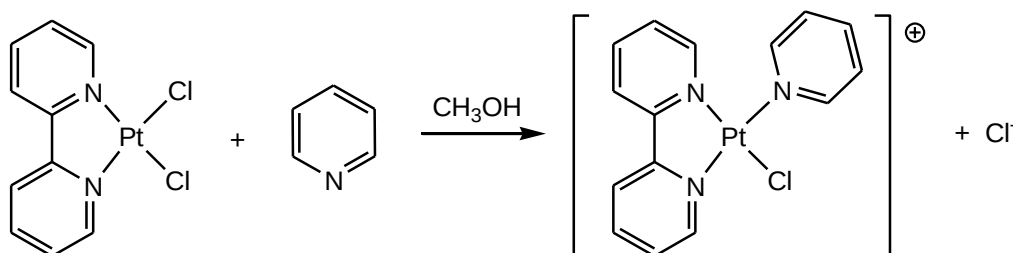
** = etap limitujący szybkość, stała szybkości = k_S

Ogólne równanie kinetyczne dla takich reakcji podstawienia ma postać:

$$\text{szybkość} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Jeśli $[Y] \gg [ML_3X]$, to $\text{szybkość} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Wartości k_S i k_Y zależą od zastosowanych substratów i rozpuszczalnika. Przykładem jest podstawienie ligandu Cl^- w płaskim kwadratowym kompleksie platyny(II), ML_2X_2 , przez cząsteczkę pirydyny (C_5H_5N). (Pokazany wyżej schemat reakcji dla ML_3X stosuje się także do ML_2X_2 .)



W poniższej tabeli zestawione są dane dla reakcji biegnącej w 25 °C, w metanolu, gdzie stężenie pirydyny $\gg$ stężenia kompleksu platyny.

Stężenie pirydyny (mol/dm ³)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

b1. Oblicz wartości k_S i k_Y . Każdej stałej szybkości przypisz odpowiednią jednostkę. Możesz używać w tym celu załączonej, narysowanej siatki.

b2. Jeśli stężenie pirydyny = $0,10 \text{ mol/dm}^3$, to które z następujących zdań jest prawdziwe? (zaznacz kwadracik obok prawidłowej odpowiedzi)

☐	Większość pirydynowego produktu tworzy się na drodze reakcji podstawienia z udziałem rozpuszczalnika (k_s)
☐	Większość pirydynowego produktu tworzy się na drodze bezpośredniego podstawienia (k_Y)
☐	Na obu drogach tworzą się porównywalne ilości produktu.
☐	Nie można wyciągnąć wniosków na temat względnych ilości produktów wytworzonych na obu drogach.

c. Chemioterapeutyk

W celu poprawy oddziaływania cisplatyny na komórki nowotworowe, grupa profesora Lipparda z *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) dokonała przyłączenia kompleksu platyny(IV) do oligonukleotydów związanych z nanocząstkami złota.

- a. Jeśli w stanie równowagi roztwór zawiera $1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \text{ MoO}_4^{2-}$ i $1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{S(aq)}$, to jakie będzie stężenie MoS_4^{2-} ?

Roztwory zawierające $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} i MoS_4^{2-} wykazują maksima pasm absorpcji w widzialnym zakresie widma, dla długości fal 395 i 468 nm. Pozostałe jony, podobnie jak H_2S , wykazują pomijalną absorpcję w widzialnym zakresie widma. W poniższej tabeli podane są molowe współczynniki absorpcji (ϵ) dla tych dwu długości fali:

	ϵ dla 468 nm $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	ϵ dla 395 nm $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Roztwór, który *nie* znajduje się w stanie równowagi, zawiera mieszaninę MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} i $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ i nie zawiera żadnego innego związku Mo. Całkowite stężenie wszystkich form zawierających Mo wynosi $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Absorbancja roztworu umieszczonego w kuwecie o grubości 10,0 cm, dla długości fali 468 nm, wynosi 0,365, a dla długości fali 395 nm - 0,213. Oblicz stężenia wszystkich trzech, zawierających Mo, anionów w tej mieszaninie.

- c. W roztworze zawierającym początkowo $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ MoS}_4^{2-}$, w warunkach układu zamkniętego, zachodzi hydroliza. Wytworzony H_2S ulega akumulacji aż do osiągnięcia stanu równowagi. Oblicz końcowe, równowagowe stężenia $\text{H}_2\text{S(aq)}$ i wszystkich anionów zawierających Mo (tzn.: MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} i MoS_4^{2-}). Zaniedbaj możliwość dysocjacji H_2S do HS^- , która mogłaby nastąpić dla pewnych wartości pH.

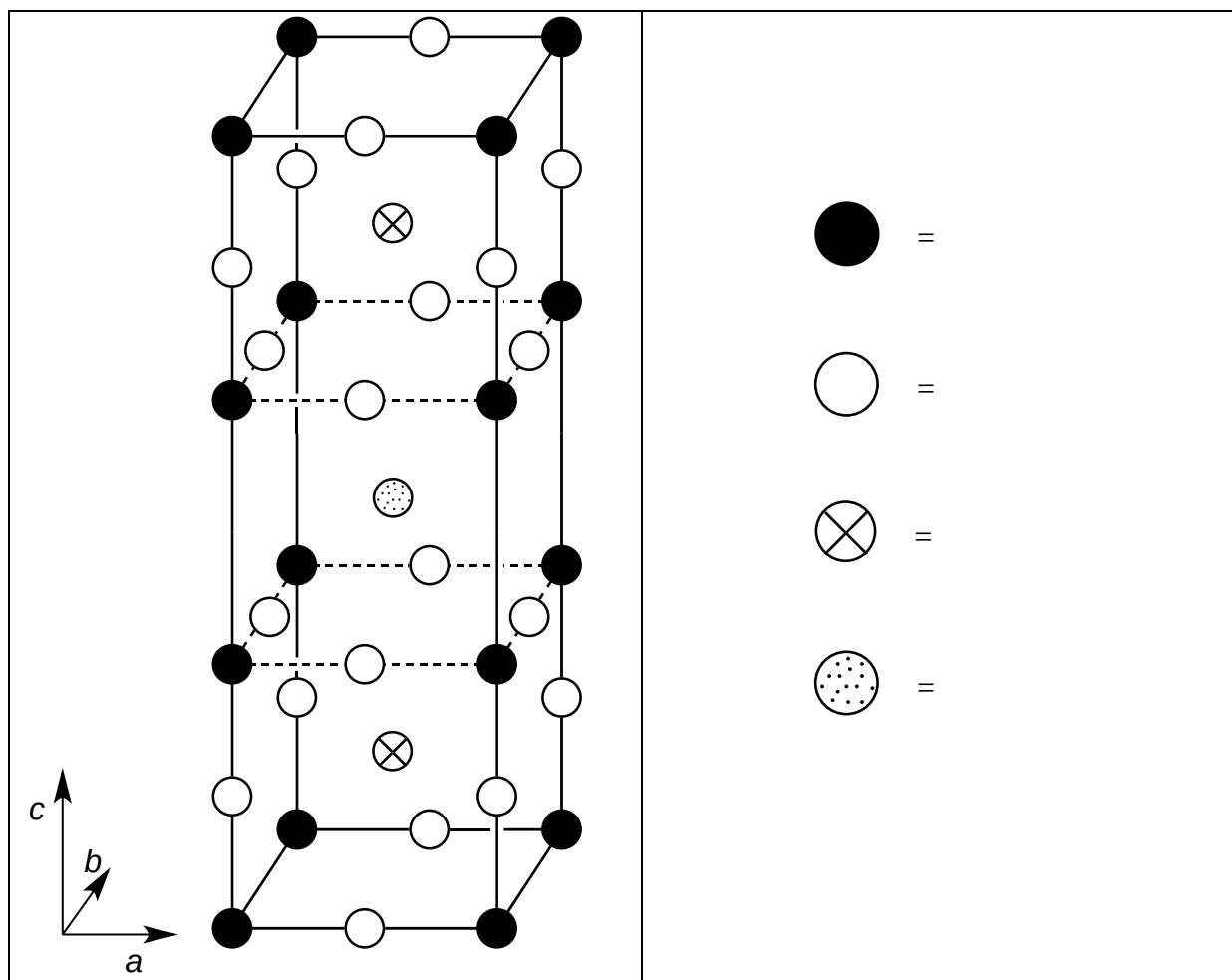
c1. Napisz sześć niezależnych równań, które opisują układ.

c2. Oblicz wartości sześciu stężeń, dokonując rozsądnych przybliżeń. Odpowiedzi podaj z dokładnością do dwu cyfr znaczących.

ZADANIE 4

W latach 1980-tych odkryto klasę materiałów ceramicznych, które wykazywały nadprzewodnictwo w niezwykle wysokiej temperaturze 90 K. Jeden z takich materiałów, zawierający itr, bar, miedź i tlen, nazywany jest "YBCO". Jego nominalny skład to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ale rzeczywisty skład jest zmienny, zgodnie ze wzorem: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

- a. Poniżej pokazana jest jedna komórka elementarna wyidealizowanej krystalicznej struktury YBCO. Przypisz odpowiednie kółka odpowiednim pierwiastkom w tej strukturze.



Prawdziwa struktura krystalograficzna jest rombowa ($a \neq b \neq c$), ale w przybliżeniu można ją uznać za tetragonalną, gdzie $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Próbkę YBCO, dla której $\delta = 0,25$, zbadano za pomocą dyfrakcji promieniowania X, stosując źródło radiacji Cu K α ($\lambda = 154,2$ pm). Pik dyfrakcyjny, odpowiadający najmniejszemu kątowi zaobserwowano dla $2\theta = 7,450^\circ$. Przyjmując, że $a = b = (c/3)$, oblicz wartości a i c .

c. Wyznacz gęstość tej próbki YBCO (o $\delta = 0,25$) w g cm^{-3} . Jeśli nie otrzymałeś wartości a i c z części (b), przyjmij $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

d. Kiedy YBCO rozpuszczane jest w $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ wodnym roztworze HCl, obserwowane jest wydzielanie się bąbelków gazu (zidentyfikowanego jako O_2 za pomocą chromatografii gazowej). Po 10-minutowym gotowaniu, w wyniku czego gaz zostaje usunięty, roztwór poddaje się reakcji z nadmiarem roztworu KI, co powoduje powstanie żółto-brązowego zabarwienia. Roztwór ten można zmiareczkować za pomocą roztworu tiosiarczanu, określając punkt końcowy za pomocą skrobi. Jeśli YBCO dodawany jest bezpośrednio do roztworu o stężeniu $1,0 \text{ M}$ względem zarówno KI, jak i HCl, w atmosferze Ar, roztwór zabarwia się na żółto-brązowo, ale nie obserwuje się wydzielania gazu.

d1. Napisz, w postaci jonowej, równanie całkowitej reakcji opisującej rozpuszczanie stałego $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ w wodnym roztworze HCl , z wydzieleniem O_2 .

d2. Napisz, w postaci jonowej, równanie całkowitej reakcji zachodzącej, gdy roztwór z punktu (**d1**) reaguje z nadmiarem KI , w kwaśnym środowisku, po usunięciu rozpuszczonego tlenu.

d3. Napisz, w postaci jonowej, równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania roztworu z punktu (**d2**) tiosiarczanem ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

d4. Napisz, w postaci jonowej, uzgodnione równanie całkowitej reakcji, zachodzącej, gdy stały $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ rozpuszcza się w wodnym roztworze HCl , zawierającym nadmiar KI , w atmosferze Ar .

e. Przygotowano dwie identyczne próbki YBCO o nieznanej wartości δ . Pierwszą próbkę rozpuszczono w 5 cm^3 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ wodnego roztworu HCl , czemu towarzyszyło wydzielanie O_2 . Po zakończeniu gotowania, służącego usunięciu gazów, ochłodzeniu i dodaniu 10 cm^3 $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu KI w atmosferze argonu, miareczkowanie tiosiarczanem do punktu końcowego, wykrytego za pomocą skrobi, wymagało zużycia $1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}$ tiosiarczanu. Drugą próbkę YBCO dodano bezpośrednio do 7 cm^3 roztworu o stężeniu $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ KI i $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl , w atmosferze Ar ; miareczkowanie tego roztworu wymagało zużycia $1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}$ tiosiarczanu do osiągnięcia punktu końcowego.

e1. Oblicz liczbę moli Cu w każdej z tych próbek YBCO.

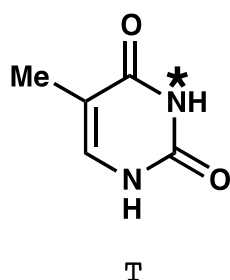
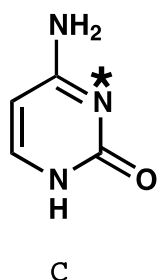
e2. Oblicz wartość δ dla tych próbek YBCO.

ZADANIE 5

Kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) jest jedną z podstawowych, niezbędnych do życia cząsteczek. To zadanie dotyczy możliwości modyfikacji molekularnej struktury DNA, zarówno w przyrodzie, jak i w wyniku celowej działalności człowieka.

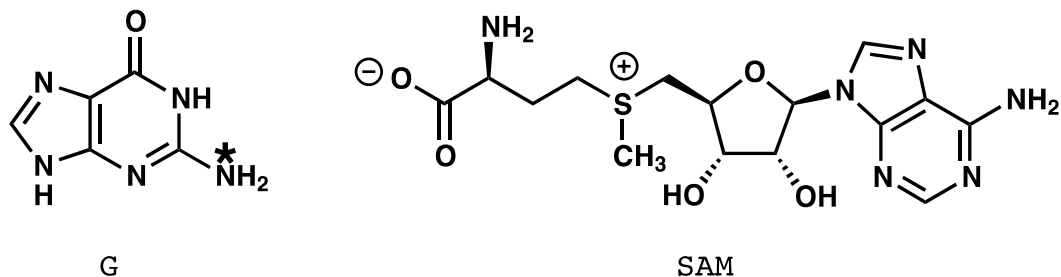
a. Rozważ dwie zasady pyrimidynowe: cytozynę (C) i tyminę (T). W jednej z poniższych zasad atom N-3 (oznaczony gwiazdką*) wykazuje typowe właściwości nukleofilowe i ulega alkilowaniu podczas reakcji prowadzonej na pojedynczej nici DNA. W drugiej z tych zasad atom N-3 takich nukleofilowych właściwości nie wykazuje.

a1. Wybierz zasadę C lub T zawierającą bardziej nukleofilowy atom N-3.

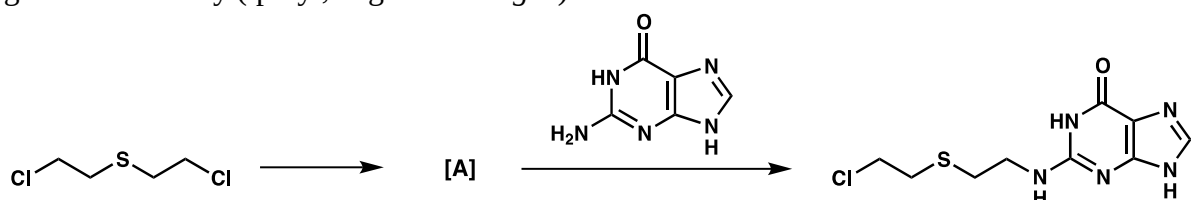


a2. Aby uzasadnić swój wybór, narysuj dwie komplementarne struktury rezonansowe cząsteczki, którą wybrałeś. W strukturach rezonansowych, które narysujesz, zaznacz wszystkie niezerowe ładunki formalne na atomach.

b. Jedną z typowych modyfikacji DNA w przyrodzie jest metylowanie guaniny (G) w pozycji wskazanej gwiazdką (*) przez S-adenozylometioninę (SAM). Narysuj wzory strukturalne obu produktów reakcji pomiędzy guaniną i SAM.



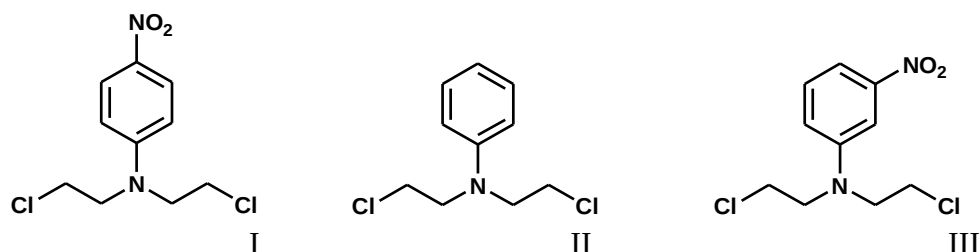
c. Jednym z najwcześniej wynalezionych przez człowieka związków alkilujących DNA jest gaz musztardowy (iperyt, ang. *mustard gas*).



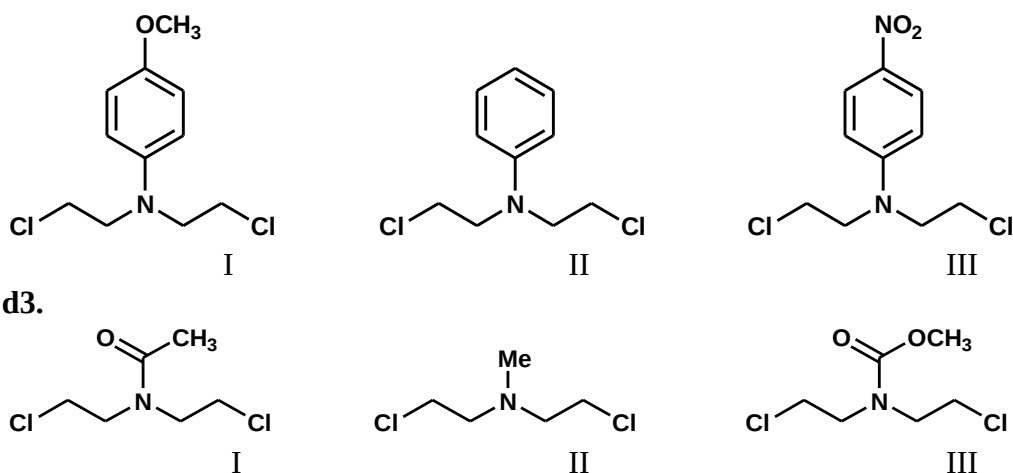
Gaz musztardowy ulega początkowo wewnątrzcząsteczkowej reakcji, z wytworzeniem związku przejściowego **A**. Związek **A** bezpośrednio alkiluje DNA tworząc, w sposób pokazany w powyższej reakcji, produkt - kwas nukleinowy. Narysuj wzór strukturalny reaktywnego związku pośredniego **A**.

d. Iperyty azotowe (ang. *nitrogen mustards*) reagują analogicznie do iperytu siarkowego z części **c**. Reaktywność takich związków może być modyfikowana poprzez dobór trzeciego podstawnika znajdującego się przy atomie azotu. Reaktywność iperytów azotowych rośnie wraz ze zwiększeniem nukleofilowości centralnego atomu azotu. W każdej z poniżej pokazanych grup iperytów azotowych wskaż najbardziej i najmniej reaktywny związek.

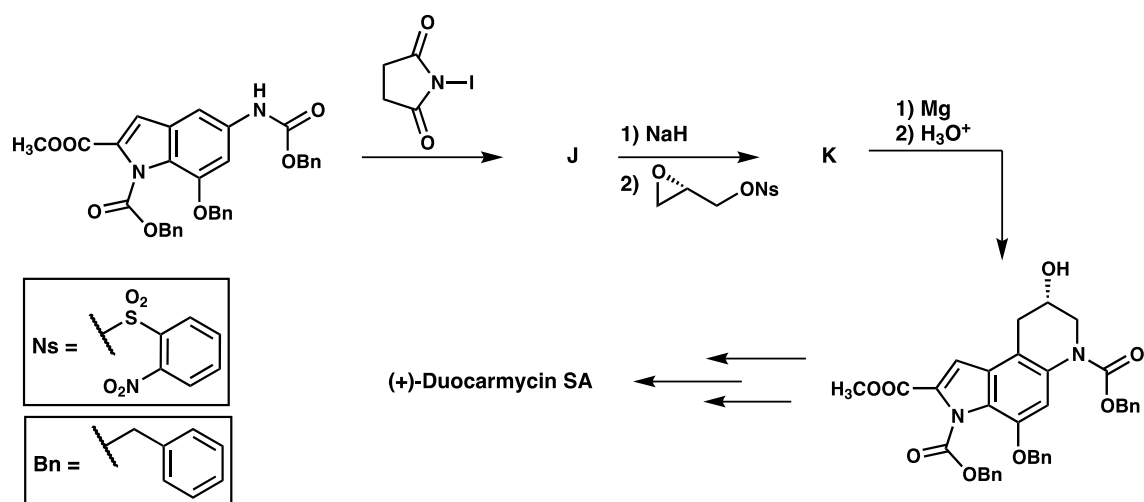
d1.



d2.



e. Niektóre klasy związków naturalnych działają jak związki alkilujące DNA i na tej drodze mogą wykazywać własności przeciwnowotworowe, a zatem mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie w terapii antyrakowej. Jedną z takich klas związków są duokarmycyny. Poniżej pokazane są poszczególne etapy asymetrycznej syntezy totalnej naturalnego związku. Narysuj wzory strukturalne izolowalnych związków **J** i **K**.

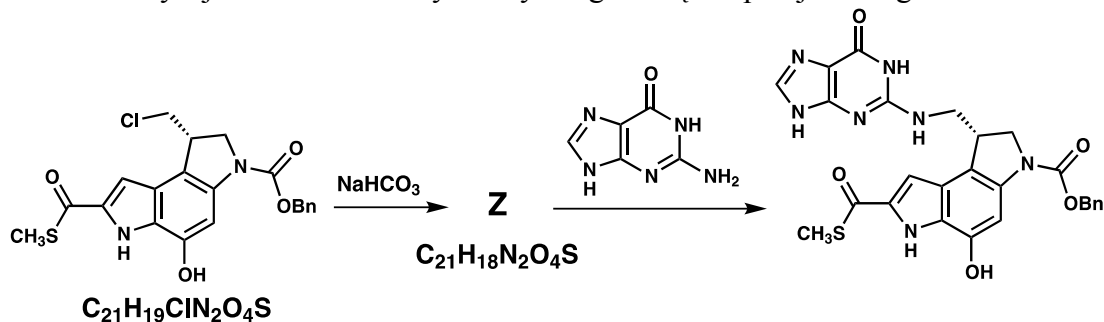


<Do Redakcji Technicznej - proszę zmienić na rysunku:

(+)-Duocarmycin SA → (+)-Duokarmycyna SA

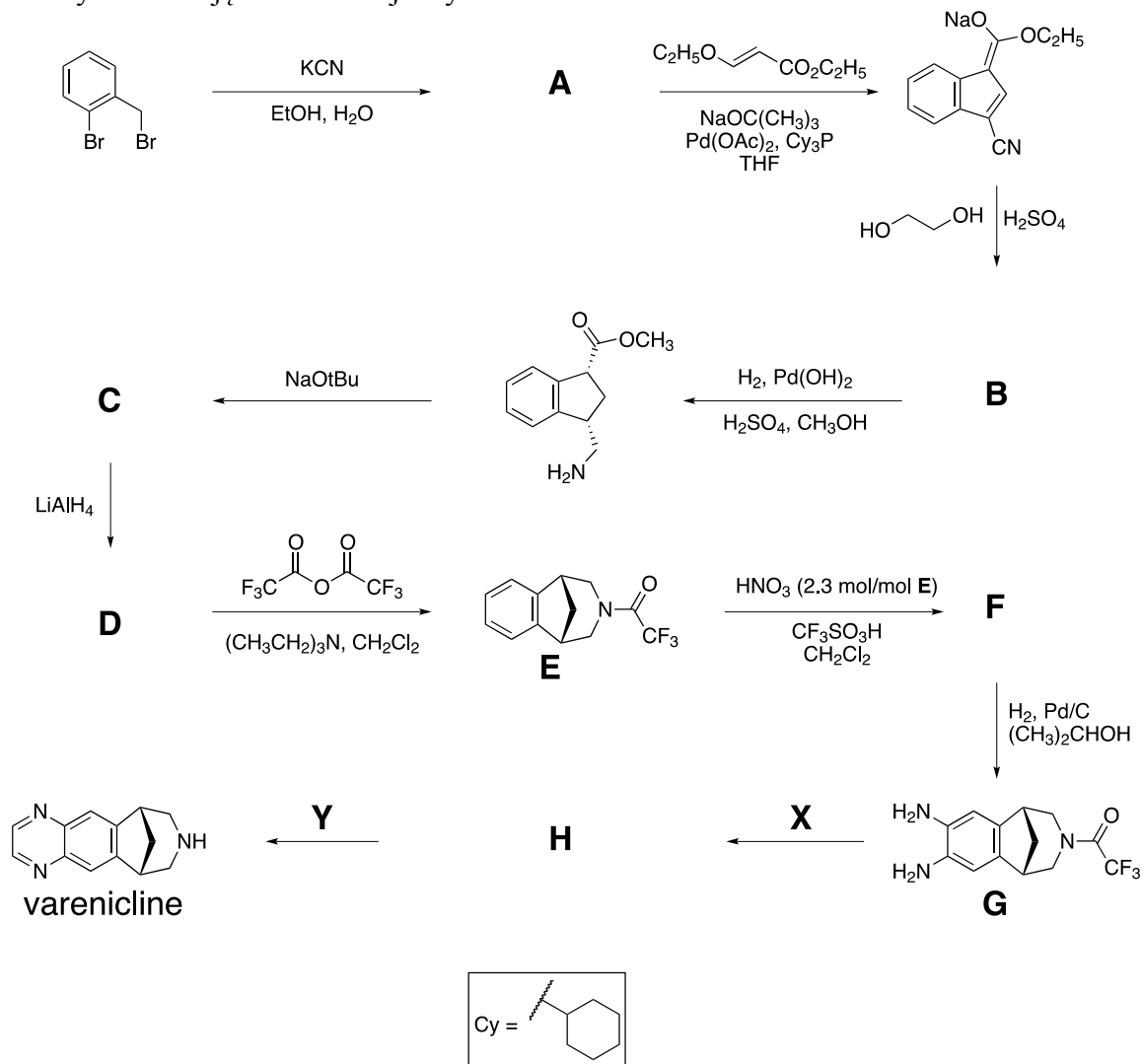
>

f. W celu zbadania mechanizmu działania duokarmycyn otrzymano podobne, niskocząsteczkowe związki. Jednym z przykładów takich związków jest pokazany poniżej tioester. Narysuj wzór strukturalny reaktywnego związku przejściowego **Z**.



ZADANIE 6

Wareniklina (ang. *varenicline*) została opracowana jako doustny lek do stosowania u ludzi uzależnionych od palenia papierosów. Związek ten można otrzymać zgodnie ze schematem pokazanym poniżej. Wszystkie związki oznaczone literami (**A** – **H**) są elektrycznie obojętne i można je wyizolować.



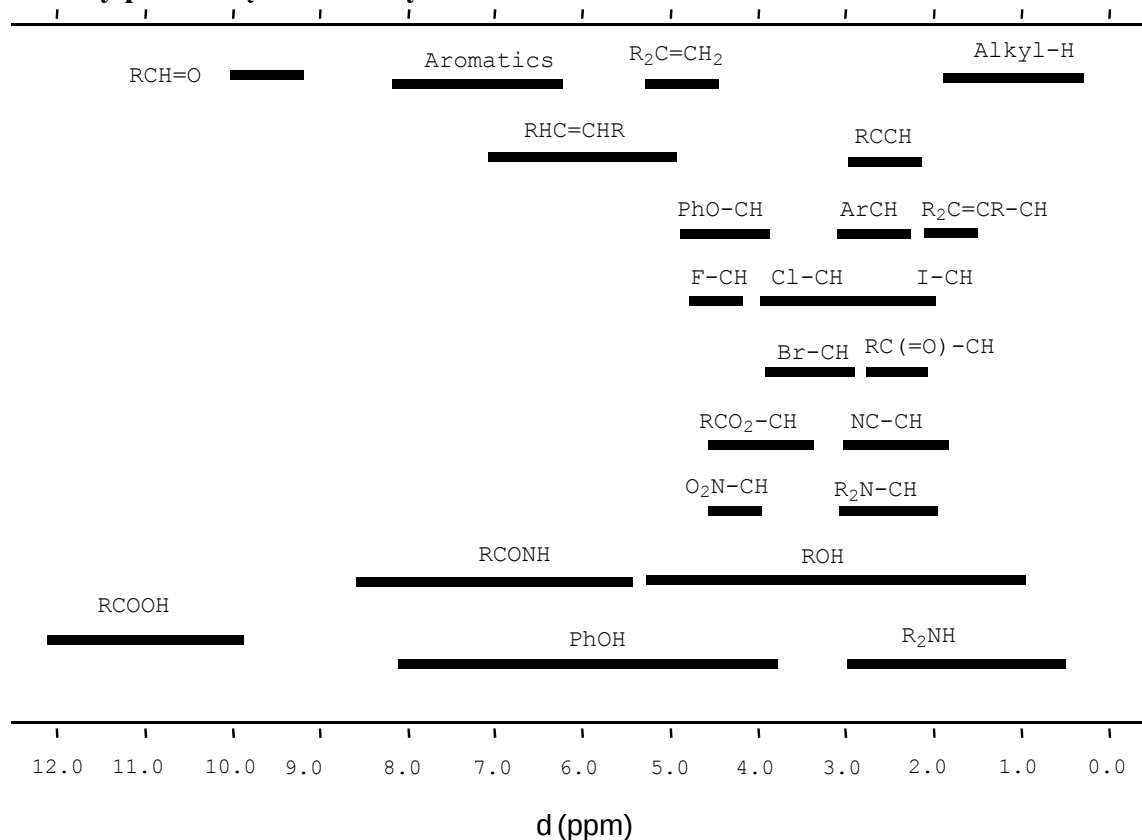
<Do Redakcji Technicznej: na schemacie reakcji proszę zmienić „varenicline” na „wareniklina”>

a. Zaproponuj strukturę związku **A**.

b. Zaproponuj strukturę związku **B** zgodną z poniższymi danymi $^1\text{H-NMR}$:

δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (dublet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (dublet, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet, 2 nierównocenne H), 4,97 (tryplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (tryplet, 2H, $J = 7,8$ Hz)

Zakresy przesunięć chemicznych w widmach ^1H NMR



<Do Redakcji Technicznej – proszę zmienić słowa na diagramie:

Aromatics → układy aromatyczne

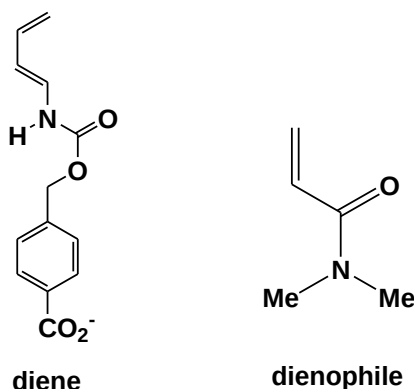
Alkyl-H → alkil-H >

c. Zaproponuj strukturę związków **C**, **D** i **F**.

d. Zaproponuj odczynniki **X** i **Y** do przeprowadzenia związku **G** w wareniklinę i napisz wzór strukturalny izolowalnego związku pośredniego **H** występującego na schemacie reakcji.

ZADANIE 7

Zaprojektowano sztuczny enzym, który po związaniu dwóch cząsteczek substratów pokazanych poniżej (dienu i dienofila) ma zdolność katalizowania zachodzącej między tymi związkami reakcji Dielsa-Aldera.



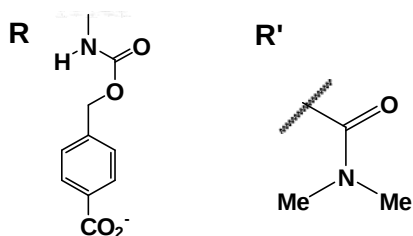
<Do Redakcji Technicznej – proszę zmienić podpisy pod wzorami chemicznymi:

diene → dien

dienophile → dienofil >

a. W nieobecności enzymu możliwych jest 8 potencjalnych produktów reakcji Dielsa-Aldera zachodzącej pomiędzy tymi dwiema cząsteczkami.

a1. Narysuj struktury dwóch dowolnych potencjalnych produktów, które są względem siebie regioizomerami. Aby pokazać stereochemię w każdym z twoich produktów podstawniki skierowane powyżej płaszczyzny kartki zaznacz linią pogrubioną (—), podstawniki skierowane w dół oznacz linią przerywaną (.....). Dla podstawników znajdujących się w cząsteczce, ale nie biorących udziału w reakcji zastosuj pokazane poniżej oznaczenia **R** i **R'**.

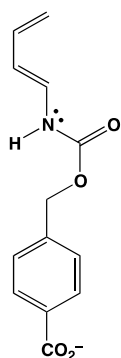


a2. Narysuj struktury dwóch dowolnych potencjalnych produktów, które są względem siebie enancjomerami.

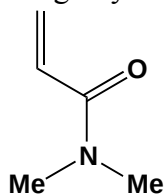
a3. Narysuj struktury dwóch dowolnych potencjalnych produktów, które są względem siebie diastereomerami.

b. Szybkość i regioselektywność reakcji Dielsa-Aldera zależy od stopnia elektronowej komplementarności pomiędzy dwoma substratami. Poniżej pokazane są struktury dienu i dienofila z części a.

b1. Zaznacz w dienie atom węgla, który ma zwiększoną gęstość elektronową i dlatego może być donorem elektronów w tej reakcji. Aby uzasadnić swoją odpowiedź narysuj jedną strukturę rezonansową cząsteczki dienu. W obrębie narysowanej struktury rezonansowej zaznacz na poszczególnych atomach wszystkie niezerowe ładunki formalne.



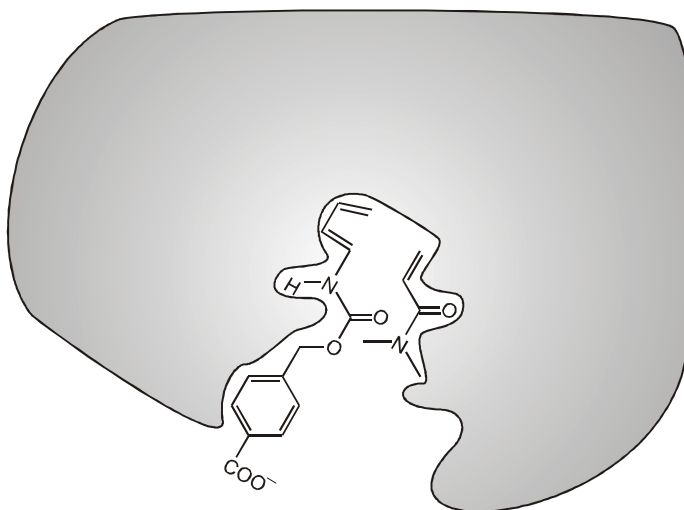
b2. Zaznacz w cząsteczce dienofila atom węgla, który ma zmniejszoną gęstość elektronową i dlatego może być akceptorem elektronów w tej reakcji. Aby uzasadnić swoją odpowiedź, narysuj jedną strukturę rezonansową dienofila. W obrębie narysowanej struktury rezonansowej zaznacz na poszczególnych atomach wszystkie niezerowe ładunki formalne.



b3. Na podstawie swoich ustaleń w odpowiedziach **(a)** i **(b)** zaproponuj regiochemię niekatalizowanej reakcji Dielsa-Aldera między dienem i dienofilem przez narysowanie głównego produktu. Na swoim rysunku nie musisz pokazywać stereochemii produktu.

c. Poniższy rysunek przedstawia substraty reakcji Dielsa-Aldera w postaci związanej w z miejscem aktywnym sztucznego enzymu przed osiągnięciem stanu przejściowego dla tworzenia produktu. Szary obszar oznacza przekrój enzymu. Kiedy te dwie cząsteczki są związane z pokazanym miejscem aktywnym, dienofil znajduje się poniżej płaszczyzny przekroju, a dien - powyżej tej płaszczyzny.

Narysuj strukturę produktu reakcji katalizowanej enzymatycznie. Zaznacz stereochemię produktu używając oznaczeń **R** i **R'**, tak jak to zrobiłeś w odpowiedzi na pytanie a1.



d. Rozważ następujące stwierdzenia dotyczące enzymów (naturalnych lub sztucznych). Dla każdego zdania wskaż, czy jest ono prawdziwe czy fałszywe.

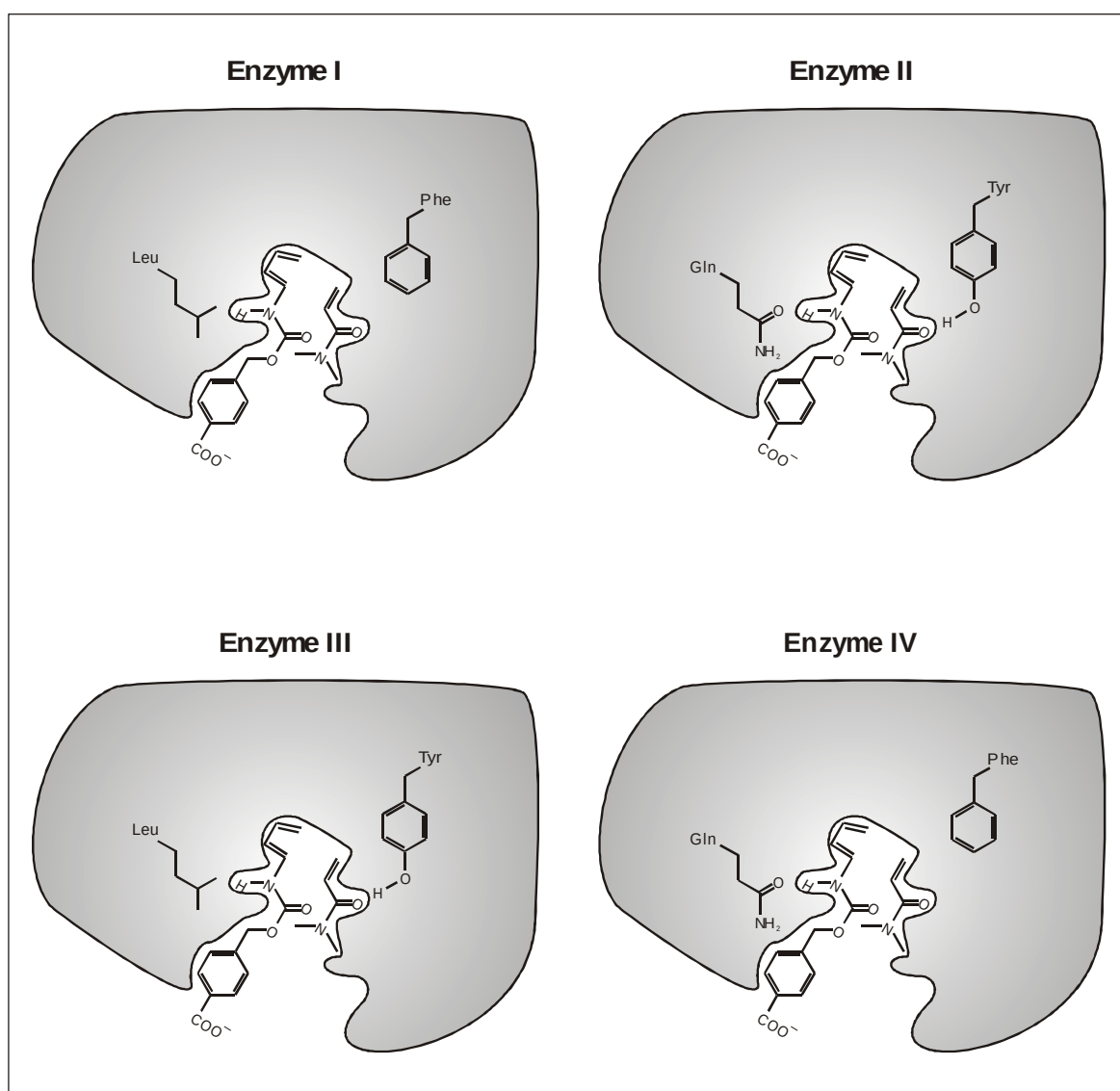
d1. Enzymy wiążą się silniej ze strukturą odpowiadającą stanowi przejściowemu, niż z substratami lub produktami reakcji.

d2. Enzymy zmieniają stałą równowagi reakcji, co wpływa na zwiększenie ilości wytwarzanego produktu.

d3. Kataliza enzymatyczna zawsze zwiększa entropię aktywacji reakcji w porównaniu do reakcji niekatalizowanej.

e. Przygotowano zmodyfikowane wersje sztucznych enzymów o różnych aktywnościach katalitycznych (enzymy I, II, III i IV, pokazane na rysunku poniżej). Pokazano na nich dwie reszty aminokwasowe, które są różne w poszczególnych enzymach. Załóż, że pokazane grupy funkcyjne enzymu znajdują się w bliskiej odległości od odpowiednich fragmentów cząsteczek reagentów, kiedy tworzą one stan przejściowy w miejscu aktywnym enzymu.

Który z poniższych czterech enzymów spowoduje największe przyspieszenie reakcji Diels-Aldera, w porównaniu do reakcji niekatalizowanej?



<Do Redakcji Technicznej: proszę zmienić napisy na rysunku:

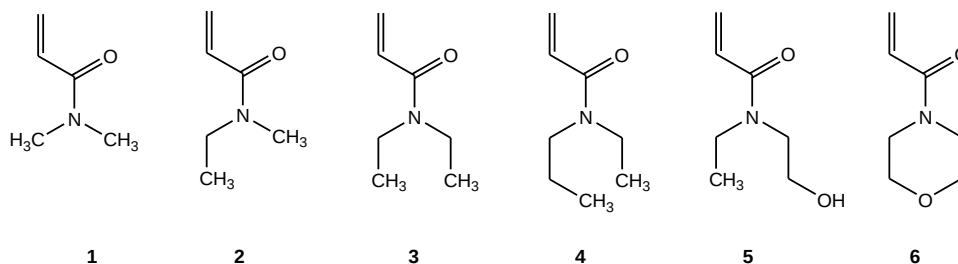
Enzyme I → Enzym I

Enzyme II → Enzym II

Enzyme III → Enzym III

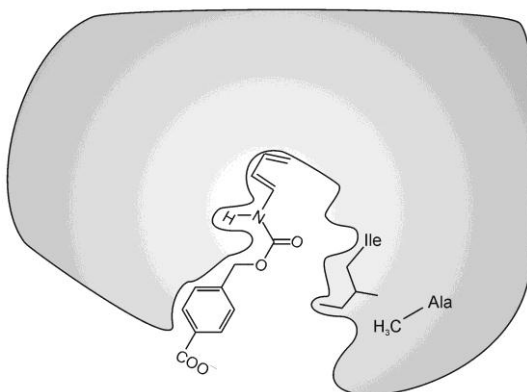
Enzyme IV → Enzym IV >

f. Specyficzność sztucznych enzymów **V** i **VI** (patrz poniżej) względem substratów zbadano przy użyciu dienofili **1** – **6**, pokazanych poniżej.

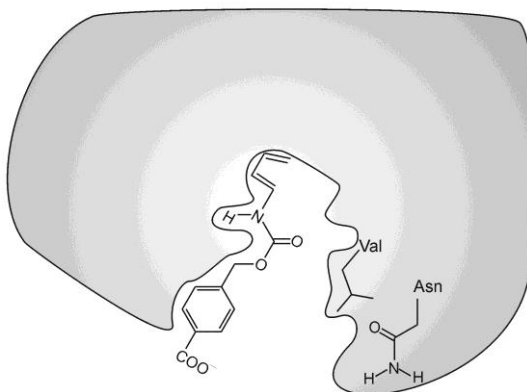


Dienofil **1** reagował najszybciej w reakcji katalizowanej przez sztuczny **enzym V** (patrz poniżej). Jednakże, sztuczny **enzym VI** najbardziej katalizował reakcję z innym dienofilem. Który z sześciu dienofili pokazanych powyżej będzie reagował najszybciej w reakcji Diels-Aldera katalizowanej przez **enzym VI**?

Enzyme V



Enzyme VI



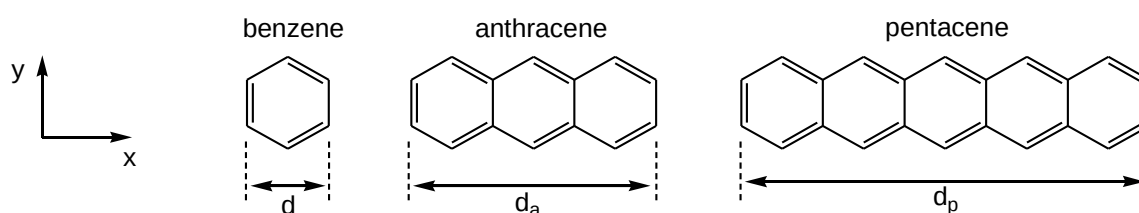
<Do Redakcji Technicznej: proszę zmienić napisy na rysunku:

Enzyme V → Enzym V

Enzyme VI → Enzym VI >

ZADANIE 8

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAHs) stanowią składnik zanieczyszczeń atmosfery, komponent organicznych diod elektroluminescencyjnych, a także wchodzi w skład środowiska międzygwiazdowego. Zadanie to dotyczy tzw. liniowych PAHs, tzn. takich, których szerokość odpowiada rozmiarowi jednego pierścienia benzenowego, podczas gdy długość może przyjmować różne wartości. Szczególnymi przykładami są: benzen, antracen i pentacen, których struktury cząsteczek pokazane są niżej. Fizyczne i chemiczne właściwości tych związków zależą od tego, w jakim stopniu chmura elektronów π ulega delokalizacji w obrębie takiej cząsteczki.



<Do Redakcji Technicznej: proszę zmienić napisy na rysunku:

benzene → benzen

anthracene → antracen

pentacene → pentacen

>

a. Długość zmierzona w poprzek pierścienia benzeny wynosi $d = 240$ pm. Wykorzystaj tę informację do wyznaczenia odległości wzdłuż poziomych (x) osi dla antracenu i pentacenu, odpowiednio: d_a and d_p .

b. Dla uproszczenia przyjmij, że elektrony π w benzenie mogą być w kategoriach modelowych uznane za ograniczone do przestrzeni kwadratowej. W ramach takiego modelu, sprzężone elektrony π PAHs można uważać za swobodne cząstki umieszczone w dwuwymiarowym prostokątnym pudle, w płaszczyźnie x - y .

Dla elektronów w dwuwymiarowym pudle potencjału, zbudowanym wzdłuż osi x i y , skwantowane stany energetyczne elektronów dane są wzorem:

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

W tym równaniu, n_x i n_y są liczbami kwantowymi dla stanu energetycznego - liczbami całkowitymi z przedziału od 1 do ∞ , h jest stałą Plancka, m_e is the masą elektronu, a L_x i L_y oznaczają rozmiary pudła.

Rozwiązując to zadanie, traktuj elektrony π węglowodorów PAHs jako cząstki w dwuwymiarowym pudle. W tym przypadku, liczby kwantowe n_x i n_y są **niezależne**.

b1. Dla celów tego zadania załóż, że jednostka benzenowa ma wymiary x i y , z których każdy ma długość d . Wyprowadź ogólny wzór opisujący skwantowane energie liniowych PAHs w funkcji liczb kwantowych n_x and n_y , długości d , liczby połączonych pierścieni w oraz fundamentalnych stałych h i m_e .

b2. Podany niżej diagram poziomów energetycznych dla pentacenu pokazuje jakościowo energie i liczby kwantowe n_x, n_y , dla wszystkich poziomów obsadzonych przez elektrony π oraz najniższy nieobsadzony poziom energetyczny, gdzie elektrony o przeciwnie skierowanych spinach przedstawione są jako strzałki skierowane w górę lub w dół. Poziomy opisane są liczbami kwantowymi ($n_x; n_y$).

Pentacen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Poniżej pokazany jest diagram poziomów energetycznych dla antracenu. Zauważ, że niektóre poziomy energetyczne mogą mieć taką samą energię. Uzupełnij ten diagram poziomów energetycznych odpowiednią liczbą skierowanych ku górze i do dołu strzałek, oddając w ten sposób sytuację elektronów π w antracenie. Ponadto, puste przestrzenie w nawiasach tego diagramu oznaczają miejsca na liczby kwantowe n_x, n_y , które także musisz wyznaczyć. Wypełnij te przestrzenie odpowiednimi wartościami n_x, n_y , dla każdego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu(-ów) energetycznego(-ych).

Antracen:

— (—; —)

— (—; —) — (—; —)

— (—; —)

— (—; —)

— (—; —)

— (—; —)

— (—; —)

— (—; —)

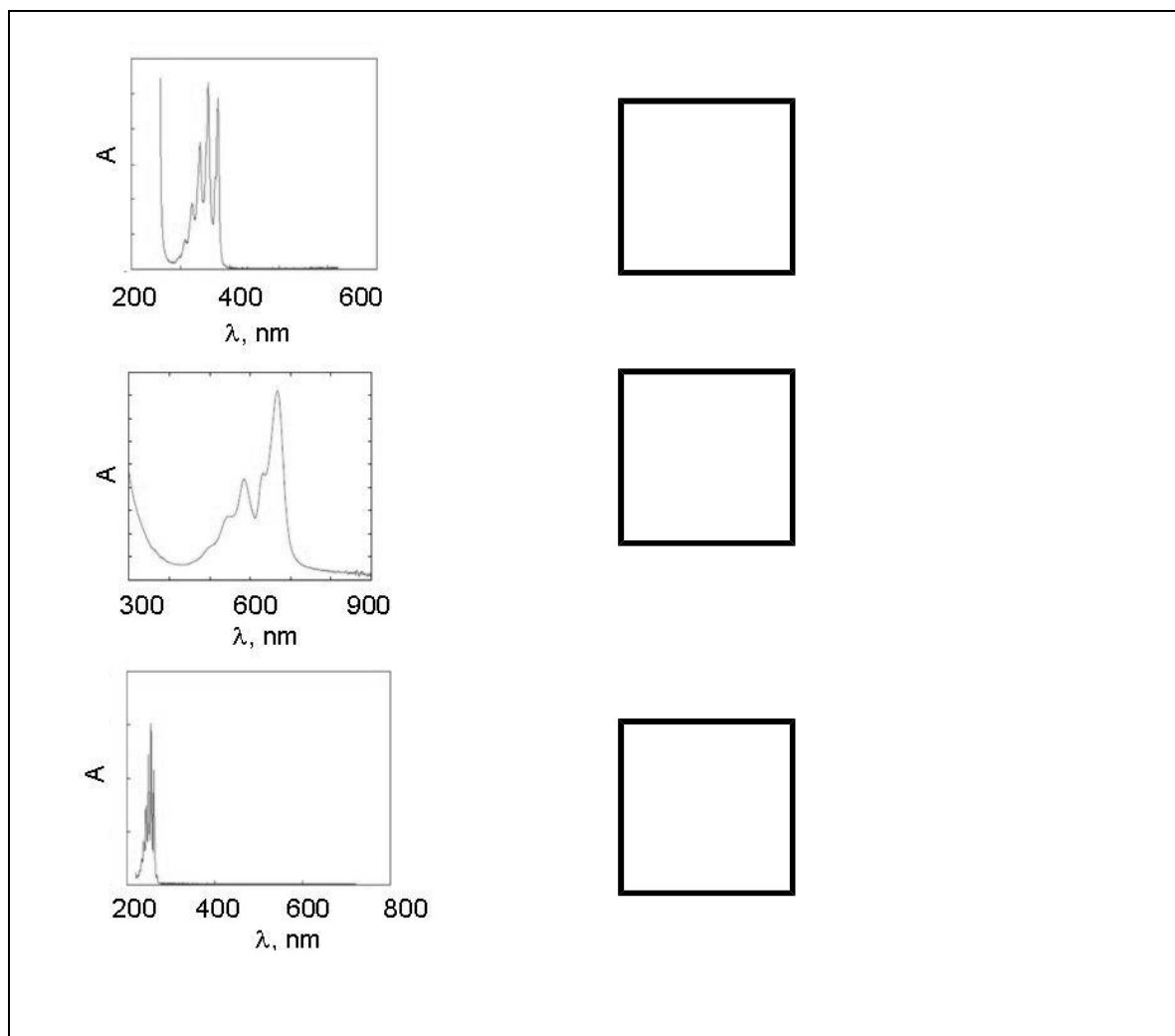
— (—; —)

b3. Wykorzystaj ten model do utworzenia diagramu poziomów energetycznych dla benzeny i obsadz odpowiednie poziomy energetyczne elektronami. Uwzględnij poziomy energetyczne aż do i z udziałem najniższego nieobsadzonego poziomu. Opisz każdy poziom energetyczny w swoim diagramie odpowiednimi wartościami n_x , n_y . Nie zakładaj, że model cząstki w kwadratowym pudle, zastosowany w tym zadaniu, wytworzy takie same poziomy energetyczne, jak inne modele.

b4. Często reaktywność PAHs wykazuje odwrotną korelację z odstępem energetycznym ΔE między najwyższym poziomem obsadzonym przez elektrony π i najniższym nieobsadzonym poziomem energetycznym. Oblicz wielkość odstepu energetycznego ΔE (w dżulach) między najwyższym obsadzonym i najniższym nieobsadzonym poziomem energetycznym dla benzeny, antracenu i pentacenu. Wykorzystaj swoje wyniki z części **b2**) i **b3**), odpowiednio, dla antracenu lub benzeny, lub wykorzystaj (2, 2) dla najwyższego obsadzonego poziomu energetycznego i (3, 2) dla najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego, dla tych dwóch cząsteczek (nie muszą to być prawdziwe wartości).

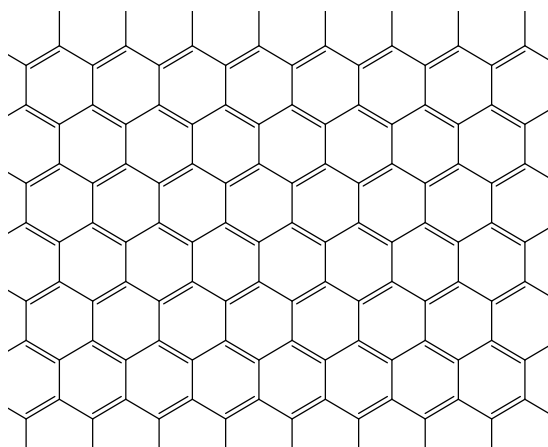
Uszereguj benzen (**B**), antracen (**A**) i pentacen (**P**) w kierunku rosnącej reaktywności przez umieszczenie w polu poniżej powyższych liter w odpowiedniej kolejności, od lewej do prawej strony: najmniej reaktywny —————> najbardziej reaktywny.

b5. Poniżej pokazane są elektronowe widma absorpcyjne (jako molowa absorpcja w funkcji długości fali) dla benzeny (**B**), antracenu (**A**) i pentacenu (**P**). Na podstawie jakościowego zrozumienia modelu cząstki w pudle wskaż, która cząsteczka odpowiada któremu widmu, wstawiając odpowiednią literę w kwadracie po prawej stronie każdego widma.



c. Grafen jest warstwą atomów węgla ułożonych na kształt dwuwymiarowego plastra miodu. Można go uważać za skrajny przypadek poliaromatycznego węglowodoru o zasadniczo nieskończonej długości w dwóch wymiarach. Za przełomowe eksperymenty z udziałem grafenu Andrei Geim i Konstantin Novoselov otrzymali w 2010 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.

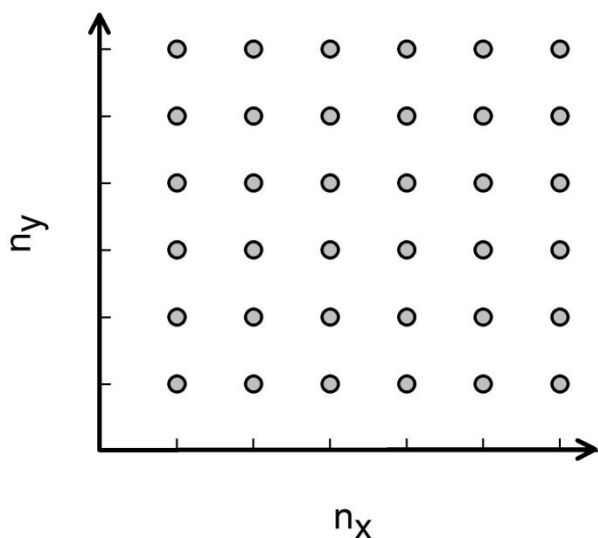
Rozważ warstwę grafenu o wymiarach płaszczyzny $L_x=25$ nm na $L_y=25$ nm. Poniżej pokazany jest wycinek tej warstwy.



c1. Powierzchnia jednej heksagonalnej jednostki sześciowęglowej wynosi $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Oblicz liczbę elektronów π w warstwie grafenu o wymiarach $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$. Rozwiązując ten problem, możesz pominąć elektrony na brzegach warstwy (tzn. te, które leżą poza pełnymi sześciokątami na rysunku).

c2. Elektrony π w grafenie można uważać za swobodne elektrony w dwuwymiarowym pudle.

W układach zawierających duże liczby elektronów, nie ma pojedynczego najwyższego obsadzonego poziomu energetycznego. Jest za to wiele stanów o niemal tej samej energii, powyżej których pozostałe stany są nieobsadzone. Te najwyższe obsadzone stany wyznaczają tzw. poziom Fermiego. Poziom Fermiego w grafenie składa się z wielokrotnych kombinacji liczb kwantowych n_x i n_y . Wyznacz wartość energii poziomu Fermiego dla kwadratowej warstwy grafenu o wymiarach $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, względem najniższego obsadzonego poziomu. Ten najniższy obsadzony poziom ma niezerową energię, która jest jednak pomijalna i może być przyjęta za równą zero. W rozwiązywaniu tego problemu pomocna może być reprezentacja stanów kwantowych (n_x, n_y) jako punktów dwuwymiarowej (2-D) sieci (jak pokazano niżej) i rozważenie, jak poziomy energetyczne są obsadzone przez pary elektronowe. Dla określenia liczby elektronów wykorzystaj swoje wyniki z części (c1) lub użyj wartości 1000 (nie musi to być wartość prawdziwa).



c3. Przewodnictwo materiałów typu grafenu wykazuje odwrotną korelację z wielkością odstępów energetycznych między najniższym nieobsadzonym i najwyższym obsadzonym poziomem energetycznym. Na podstawie swojej analizy i zrozumienia sytuacji elektronów π w PAHs i grafenie, odpowiedz na pytanie, czy przewodnictwo kwadratowej $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$ warstwy grafenu, w danej temperaturze, jest mniejsze, równe, czy większe od przewodnictwa kwadratowej $(1 \text{ m} \times 1 \text{ m})$ warstwy grafenu (która jest największą, dotychczas otrzymaną). Obwiedź kółkiem prawidłową odpowiedź:

mniejsze

równe

większe

ZADANIA LABORATORYJNE

Zadanie laboratoryjne 1

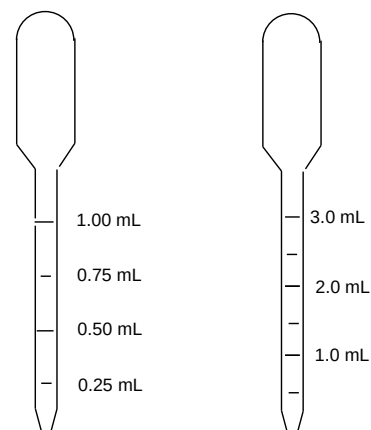
Kinetyka, efekt izotopowy i mechanizm jodowania acetonu.

Odczynniki

$\sim 2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$, roztwór wodny, 50 cm^3 w butelce
$\sim 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KI}_3$, * roztwór wodny, 10 cm^3 w butelce
Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$, gęstość = $0,791 \text{ g cm}^{-3}$, $10,0 \text{ cm}^3$ w fiolce
Aceton- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $M = 64,12 \text{ g mol}^{-1}$, gęstość = $0,872 \text{ g cm}^{-3}$, $3,0 \text{ cm}^3$ w ampulce

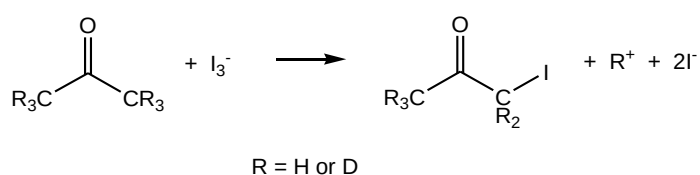
Wypożażenie – Zestaw 1

- Jedna szklana butelka wypełniona wodą destylowaną
- Piętnaście 20-cm^3 naczynek zakręcanych korkiem z teflonowym uszczelnieniem
- Dziesięć 1-cm^3 polietylenowych pipet służących do przenoszenia roztworu, z podziałką co $0,25 \text{ cm}^3$ (patrz rysunek po prawej stronie).
- Dziesięć 3-cm^3 polietylenowych pipet służących do przeniesienia roztworu, z podziałką co $0,50 \text{ cm}^3$ (patrz rysunek po prawej stronie).
- Minutnik (stoper)



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

Rozwiązując to zadanie, wykorzystasz zarówno badania kinetyczne, z uwzględnieniem efektu izotopowego, dla uzyskania informacji o mechanizmie jodowania acetonu w kwaśnych roztworach wodnych:



<Do Redakcji Technicznej: proszę na rysunku zmienić **or** → **lub**, tzn. **R = H lub D** >

Reakcja ta zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym:

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

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

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

Sposób postępowania

1. Szybkości reakcji zależą od temperatury. Zapisz temperaturę w sali, w której pracujesz.
2. Odmierz objętości kwasu chlorowodorowego, wody destylowanej i roztworu trijodku potasu (oznaczonego jako " I_2 "), które wprowadzisz do naczynia reakcyjnego. Początkowe stężenia odczynników w mieszaninach reakcyjnych powinny zawierać się w podanych niżej granicach (nie musisz badać całych podanych zakresów, ale przyjęte przez Ciebie wartości nie powinny znacznie poza nie wykraczać):

$[\text{H}^+]$: między 0,2 i 1,0 M

$[\text{I}_3^-]$: między 0,0005 i 0,002 M

[aceton]: między 0,5 i 1,5 M

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

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

Po zbadaniu szybkości reakcji acetonu, Twoim zadaniem będzie zbadanie szybkości reakcji z udziałem acetonu- d_6 . Zauważ, że choć miałeś do dyspozycji duży zapas acetonu, dostaniesz tylko $3,0\text{ cm}^3$ acetonu- d_6 , ze względu na wysoką cenę izotopowo znaczonego materiału. Dlatego też, każde kolejne zapotrzebowanie na aceton- d_6 będzie związane z odjęciem jednego karnego punktu. **Pamiętaj o tym, aby w momencie, gdy będziesz chciał użyć tego odczynnika, podnieść rękę i wtedy asystent opiekujący się Twoją salą otworzy Ci ampulkę.** Reakcje z udziałem związków podstawionych deuterem są na ogół wolniejsze od reakcji związków podstawionych atomami protu. Dlatego sugeruje się, abyś przyjął takie warunki reakcji, które sprzyjają stosunkowo szybkiemu jej przebiegowi z udziałem $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Po zakończeniu pracy:

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

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

Zestawienie i opracowanie wyników

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

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

6					
7					
8					

b. W poniższej tabeli zapisz swoje wyniki dla acetonu- d_6 , $(CD_3)_2CO$. *Nie musisz wypełniać wszystkich rubryk tabeli.*

Eksperyment #	Objętość roztworu HCl , cm^3	Objętość H_2O , cm^3	Objętość roztworu I_3^- , cm^3	Objętość $(CD_3)_2CO$, cm^3	Czas do zaniku I_3^- , s
1d					
2d					
3d					
4d					

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

$(CH_3)_2CO$:

Eksperyment #	Początkowe $[H^+]$, $mol\ dm^{-3}$	Początkowe $[I_3^-]$, $mol\ dm^{-3}$	Początkowe $[(CH_3)_2CO]$, $mol\ dm^{-3}$	Średnia szybkość zanikania I_3^- , $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$	Eksperyment wykorzystany do obliczenia k_H ?	
					Tak	Nie
1					☐	☐
2					☐	☐
3					☐	☐
4					☐	☐
5					☐	☐
6					☐	☐
7					☐	☐

8					☐	☐
---	--	--	--	--	--------------------------	--------------------------

(CD₃)₂CO:

Eksperyment #	Początkowe [H ⁺], mol dm ⁻³	Początkowe [I ₃ ⁻], mol dm ⁻³	Początkowe [(CD ₃) ₂ CO], mol dm ⁻³	Średnia szybkość zanikania I ₃ ⁻ , mol dm ⁻³ s ⁻¹	Eksperyment użyty do obliczenia k _D ?	
					Tak	Nie
1d					☐	☐
2d					☐	☐
3d					☐	☐
4d					☐	☐

d. Podaj całkowite rzędy reakcji (*m*, *n*, *p*) względem acetonu, trijodku i jonu wodorowego.

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

e. Oblicz wartość stałej szybkości *k_H* dla reakcji z udziałem acetonu, (CH₃)₂CO, podając jednostki.

f. Oblicz stałą szybkości *k_D* dla reakcji z udziałem acetonu-*d*₆, (CD₃)₂CO i oblicz wartość *k_H/k_D* (izotopowy efekt tej reakcji).

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

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

	R.D.S. zgodny z	R.D.S. zgodny z
--	-----------------	-----------------

	równaniem kinetycznym?	efektem izotopowym?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2\text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Zadanie laboratoryjne 2

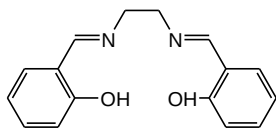
Synteza kompleksu manganu z salenem i wyznaczanie wzoru chemicznego produktu

Odczynniki i materiały

(salen)H₂ , ^a ~1,0 g ^b w fiolce
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1,9 g ^b w fiolce
Roztwór chlorku litu , LiCl, 1 mol dm ⁻³ roztwór w etanolu, 12 cm ³ w butelce
Etanol , 70 cm ³ w butelce
Aceton , (CH ₃) ₂ CO, 100 cm ³ w butelce
(salen*)MnCl_x , ^c ~32 cm ³ roztwór o stęż. ~3,5 mg/ cm ³ ^b w butelce
KI₃ , ~0,010 mol dm ⁻³ roztwór wodny, ^b 50 cm ³ w butelce
Kwas askorbinowy , ~0,030 mol dm ⁻³ roztwór wodny, ^b 20 cm ³ w butelce
1% roztwór skrobi w wodzie, 2 cm ³ w butelce
Płytką TLC – silikażelowa płytką o

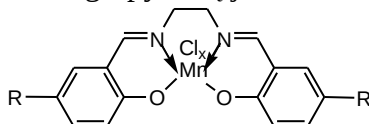
wymiarach 5 cm × 10 cm, w zamykanej plastikowej torebce

^a (salen)H₂:



^b Dokładna wartość jest zaznaczona na etykiecie butelki.

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



Wypożyczenie

Do wspólnego użytku: waga

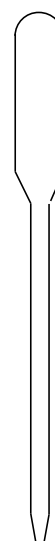
- Dwa **statywy z łącznikami** znajdujące się pod wyciągiem oznaczonym twoim kodem
- **Mieszadło z płytą grzejącą**
- **Linijka 300 mm**
- **Ołówek**

Zestaw #2:

- Dwie **kolby Erlenmeyera o poj. 250 cm³** (jedna do syntezy, jedna do krystalizacji)
- **cylinder miarowy o poj. 50 cm³**
- **Magnetyczny element mieszający** (owalny, o długości 20 mm)
- **Lejek Hirscha**
- **Krażki bibuły filtracyjnej** do lejka Hirscha i do komory TLC
- **Kolba ssawkowa o poj. 125 cm³** do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
- **Gumowy łącznik** do kolby ssawkowej
- **plastikowa chłodząca łaźnia** (0,5 dm³) wodno-lodowa
- **Szklany pręt**
- Dwie 1 cm³ **plastikowe pipety** służące do przenoszenia roztworów (patrz rysunek po prawej stronie)
- **Plastikowa łopatką**
- Pusta **fiolka** o poj. 4 cm³ z zamknięciem zatraskowym oznaczona “Product”, przeznaczona na produkt reakcji

Zestaw #3:

- Trzy puste małe **zakręcane fiolki** (na roztwory do TLC)
- Dziesięć krótkich **kapilar (100 mm)** do nałożenia próbek substancji na płytkę TLC

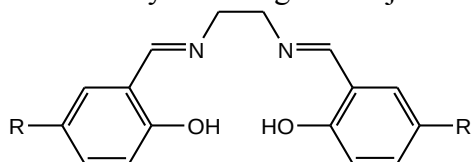


- Szkiełko zegarkowe (do komory TLC)
- Zlewka o poj. 250 cm³ - jako komora TLC

Zestaw #4:

- Biureta 25 cm³
- Mały plastikowy lejek
- Cztery kolby Erlenmeyera o poj. 125 cm³
- Gumowa gruszka do pipet
- Pipeta miarowa o objętości 10 cm³
- Pipeta miarowa o objętości 5 cm³

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



(salen)H₂, R = H

(salen*)H₂, R = H, COOH, or SO₃H

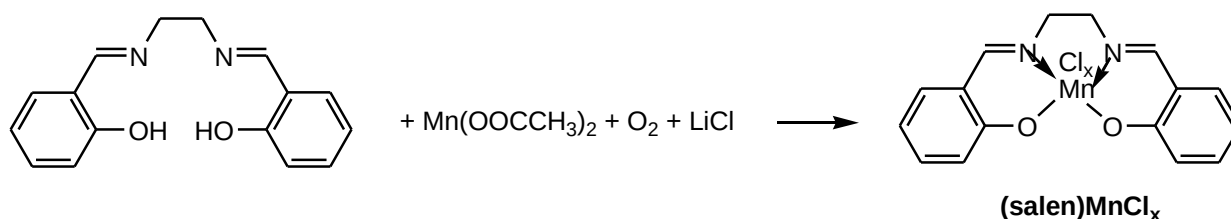
Istotna jest przy tym zdolność salenu jako ligandu do stabilizowania wyższych stopni utlenienia pierwiastków bloku 3d. W szczególności można wytworzyć kompleksy manganu na stopniach utlenienia od +2 do +5, w zależności od warunków prowadzenia reakcji, w trakcie której wytwarzany jest salenowy kompleks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

Twoim zadaniem będzie: 1) wyznaczenie masy produktu, 2) określenie stopnia czystości otrzymanej substancji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC), oraz 3) wyznaczenie stopnia utlenienia metalu w kompleksie za pomocą jodometrycznego miareczkowania redoks. To miareczkowanie redoks przeprowadzisz z użyciem otrzymanego roztworu przygotowanego wcześniej analogu Twojego związku, (salen*)MnCl_x, w którym mangan występuje na tym samym stopniu utlenienia, jak w produkcie Twojej syntezy, a podstawnikiem R w pierścieniu benzenowym jest H albo COOH, albo SO₃H.

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

Sposób postępowania

A. Synteza kompleksu (salen)MnCl_x



- 1) Umieść 2-3 kryształki (salenu) H_2 w małej fiolce; wykorzystasz je później w eksperymencie TLC. Fiolkę postaw z boku stanowiska.
- 2) Przenieś gotową i znajdującą się na Twoim stanowisku odważkę $\sim 1,0\text{-g}$ (salenu) H_2 do kolbki Erlenmeyera o obj. 250 cm^3 , z wrzuconym do niej mieszadłem magnetycznym. Do kolbki dodaj 35 cm^3 absolutnego etanolu.
- 3) Umieść kolbkę na mieszadle z płytą grzejącą. Ogrzewaj zawartość kolby, stale mieszając, aż do rozpuszczenia się stałej substancji (zwykle pełne rozpuszczenie następuje, gdy etanol jest bliski wrzenia). Wtedy ustaw położenie pokrętki regulacji temperatury na niższą wartość, tak aby mieszanina była bliska wrzenia, ale pozostawała poniżej temperatury wrzenia. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna. Jeśli jednak kolba jest zbyt gorąca, aby można ją było chwycić gołymi rękami, użyj w tym celu uchwytu sporządzonego ze złożonego ręcznika papierowego.
- 4) Usuń kolbę z płyty grzejnej i dodaj do jej zawartości gotową odważkę ok. $1,9\text{ g}$ $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Powstanie ciemnobrązowe zabarwienie. Niezwłocznie postaw znów kolbkę na płycie grzejnej i kontynuuj ogrzewanie z mieszaniem przez 15 minut. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna.
- 5) Usuń kolbę z płyty grzejnej i dodaj do jej zawartości dostarczony roztwór 1 mol dm^{-3} LiCl w etanolu (12 cm^3 , ilość nadmiarowa). Postaw znów kolbkę na płycie grzejnej i kontynuuj ogrzewanie i mieszanie przez 10 minut. Nie doprowadzaj roztworu do wrzenia, aby szyjka kolby pozostała chłodna.
- 6) Po upływie tego czasu usuń kolbkę z płyty grzejnej i umieść ją na 30 minut w łaźni lodowej, w celu wykrystalizowania produktu. Co każde 5 minut delikatnie pocieraj wewnętrzne ścianki kolbki szklanym prętem, pod warstwą cieczy, dla przyspieszenia krystalizacji $(\text{salen})\text{MnCl}_x$. Pierwsze kryształy mogą pojawić się natychmiast po ochłodzeniu lub dopiero po upływie 10-15 minut.
- 7) Użyj linii próżniowej znajdującej się pod wyciągiem (stosowny zawór jest oznaczony jako "Vacuum") i odsącz utworzoną krystaliczną substancję za pomocą małego lejka Hirscha z filtrem bibułowym i kolby ssawkowej. Za pomocą pipety do przenoszenia roztworów przemyj stałą substancję kilkoma kroplami acetonu bez odłączania kolby ssawkowej od linii próżniowej i pozostaw kryształy na filtrze (z włączonym ssaniem), przez 10-15 min, aby wyschły na powietrzu.
- 8) Przenieś stały produkt do zważonej wcześniej fiolki oznaczonej jako "Product", a następnie wyznacz i zapisz jego masę, m_p , w okienku poniżej. Zapisz także masę następujących odczynników użytych do syntezy: (salenu) H_2 , m_s , i $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, m_{Mn} .
- 9) Umieść podpisaną fiolkę z produktem w plastikowej torebce z zapięciem.

Masa pustej fiolki na produkt: _____ g

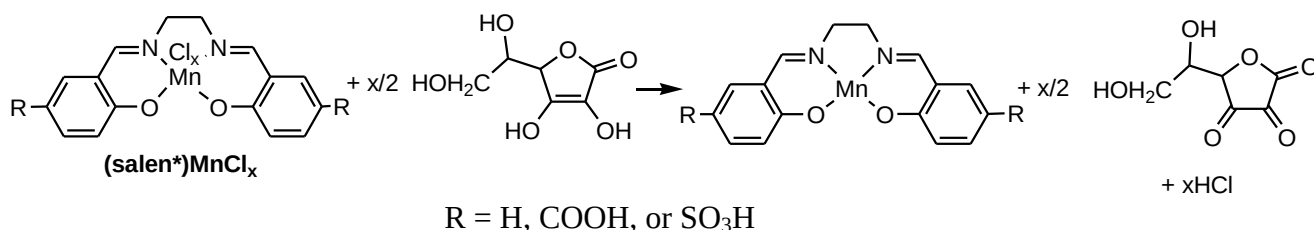
Masa fiolki z wysuszonym produktem: _____ g

Masa produktu, m_p : _____ g

Masa (salenu) H_2 zapisana na etykiecie na fiolce (przepisz z etykiety), m_s :
_____ g

Masa $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ na etykiecie fiolki (przepisz z etykiety), m_{Mn} :
_____ g

B. Analiza miareczkowa dostarczonej próbki kompleksu (salen*) $MnCl_x$



Posługiwanie się gruszką do napełniania pipet

- Połącz gruszkę z pipetą
 - Ściśnij zdecydowanie gumowy zbiornik gruszki
 - Ściśnij gruszkę w miejscu oznaczonym strzałką w górę, aby zassać pewną ilość roztworu do podłączonej pipety.
 - Ściśnij gruszkę w miejscu oznaczonym strzałką w dół, aby uwolnić pewną porcję roztworu z pipety do wyznaczonej kolbki
- Uwaga:** Pipety i biureta są gotowe do użycia i nie wymagają specjalnego przygotowania

- Za pomocą pipety miarowej odmierz $10,00 \text{ cm}^3$ dostarczonego roztworu (salen*) $MnCl_x$ do kolby Erlenmeyera o poj. 125 cm^3 .
- Dodaj do tego roztworu $5,00 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu askorbinowego i dobrze wymieszaj zawartość. Pozostaw roztwór w spokoju przez 3-4 minuty.

- 3) Dla uniknięcia utleniania kwasu askorbinowego przez O_2 , nie opóźniaj rozpoczęcia miareczkowania i miareczkuj roztwór natychmiast za pomocą roztworu KI_3 , dodając 5 kropli 1% roztworu skrobi jako wskaźnika. Niebieska lub niebiesko-zielona barwa w punkcie końcowym powinna utrzymać się przez przynajmniej 30 sekund.
- 4) Jeśli czas na to pozwoli, powtórz miareczkowanie 1-2 krotnie, aby poprawić dokładność Twojego oznaczenia.
Zapisz wyniki miareczkowań w tabeli poniżej:

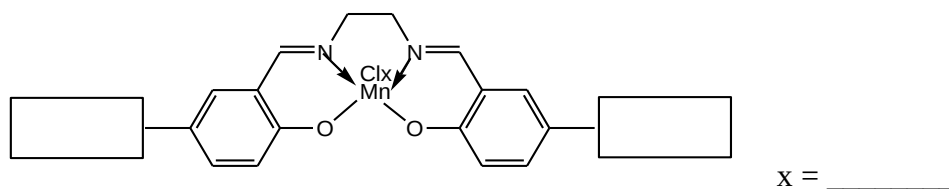
#	Początkowy odczyt biurety dla roztworu KI_3 , cm^3	Końcowy odczyt biurety dla roztworu KI_3 , cm^3	Objętość zużytego roztworu KI_3 , cm^3
1			
2			
3			

a. Podaj objętość w cm^3 (wybraną lub uśrednioną) zużytego roztworu KI_3 , której użyjesz do obliczenia masy molowej związku: $(salen^*)MnCl_x$

Stężenie $(salen^*)MnCl_x$ (z etykiety na butelce): _____ mg/cm^3

Stężenie kwasu askorbinowego (z etykiety na butelce): _____ $mol\ dm^{-3}$

b. Na podstawie wyników miareczkowania i danych z poniższej tabeli określ wartość x , stopień utlenienia manganu i zidentyfikuj podstawnik w ligandzie salenowym ($R = H, COOH, SO_3H$). Wyniki wpisz jako uzupełnienie poniższego schematu:



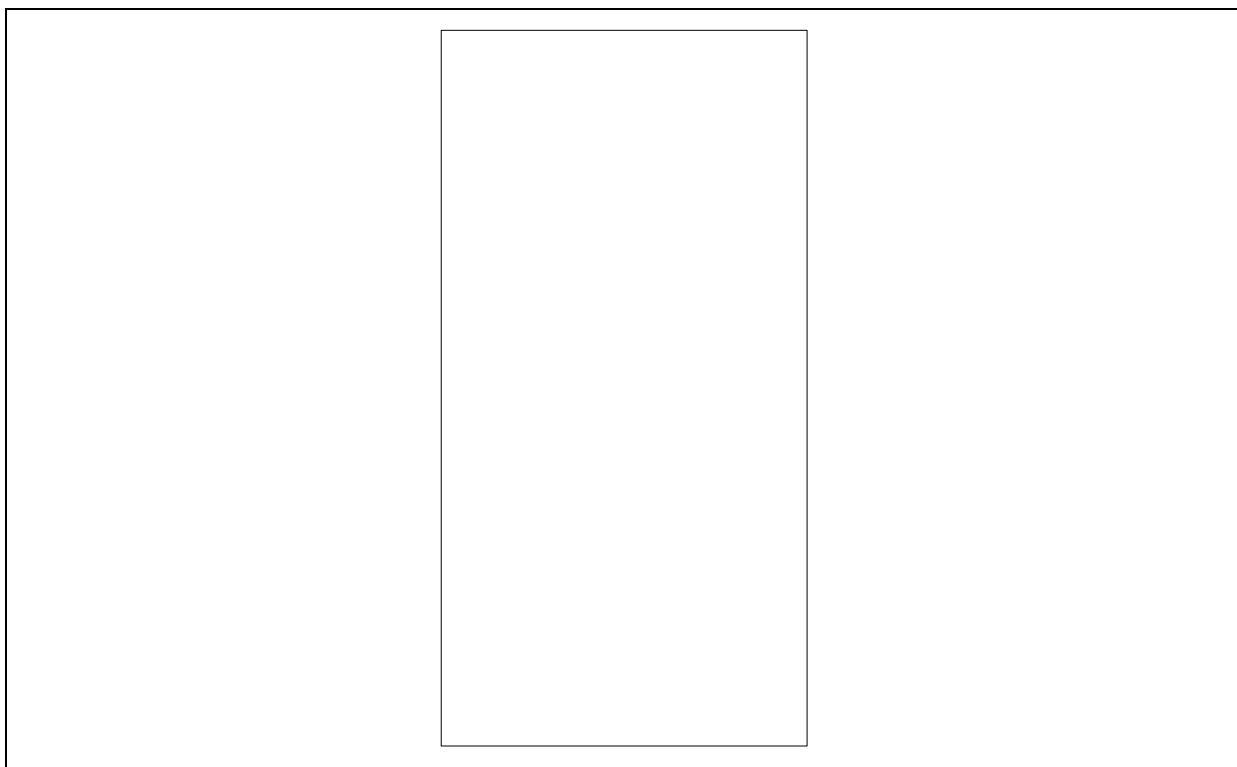
Stopień utlenienia manganu: _____

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

C. Charakteryzowanie kompleksu (salen)MnCl_x za pomocą TLC

- 1) Rozpuść kilka kryształków otrzymanego przez Ciebie związku (salen)MnCl_x w kilku kroplach absolutnego etanolu, używając małej fiolki i plastikowej pipetki do przeniesienia porcji etanolu.
- 2) Rozpuść kilka kryształków (salenu)H₂ w kilku kroplach absolutnego etanolu, używając w tym celu innej małej fiolki.
- 3) Jeśli to potrzebne, użyj nożyczek dla przycięcia płytki TLC do wysokości odpowiedniej do wielkości komory do TLC.
- 4) Złóż lub odpowiednio przytnij duży okrągły kawałek bibuły filtracyjnej i umieść go w zlewce tak, aby zajął niemal całą jej wysokość. Jest to niezbędne dla nasycenia komory parami etanolu. Dodaj tyle etanolu do zlewki, aby zwilżyć bibułę i przykryć dno komory jego warstwą o grubości 3-4 mm. Przykryj zlewkę szkiełkiem zegarkowym.
- 5) Zaznacz linię startową.
- 6) Za pomocą dostarczonych kapilar nanieś na płytkę TLC próbki obu roztworów.
- 7) Rozwijaj płytkę TLC w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym przez 10-15 min.
- 8) Zaznacz ołówkiem czoło rozpuszczalnika, jak również obrysuj położenie barwnych plamek.
- 9) Wysusz płytkę TLC na powietrzu i umieść ją z powrotem w plastikowej torebce z zamknięciem.
- 10) Oblicz wartości R_f dla obu substancji: (salenu)H₂ i (salen)MnCl_x.

i. Naszkicuj obraz płytki TLC w arkuszu odpowiedzi.



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

Po zakończeniu pracy:

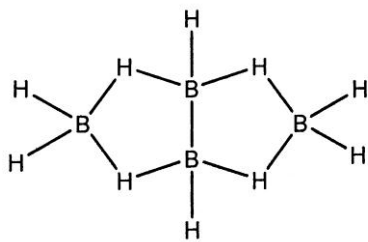
- Zużyte roztwory wylej do pojemnika oznaczonego jako **Liquid Waste**.
- Umieść zużyte fiołki w pojemniku z napisem **Broken Glass Disposal**.
- Umieść używane szkło laboratoryjne z powrotem w odpowiednich pudełkach, oznaczonych jako “Zestaw #2”, “Zestaw #3” i “Zestaw #4”.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

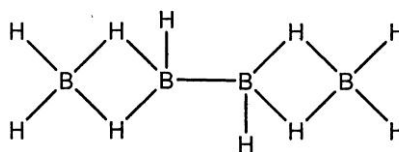
Rozwiązanie zadania 1

a1. $A = B_5H_{11}$ $B = B_{10}H_{14}$

a2.



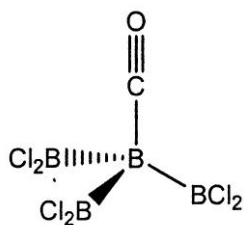
prawidłowa struktura



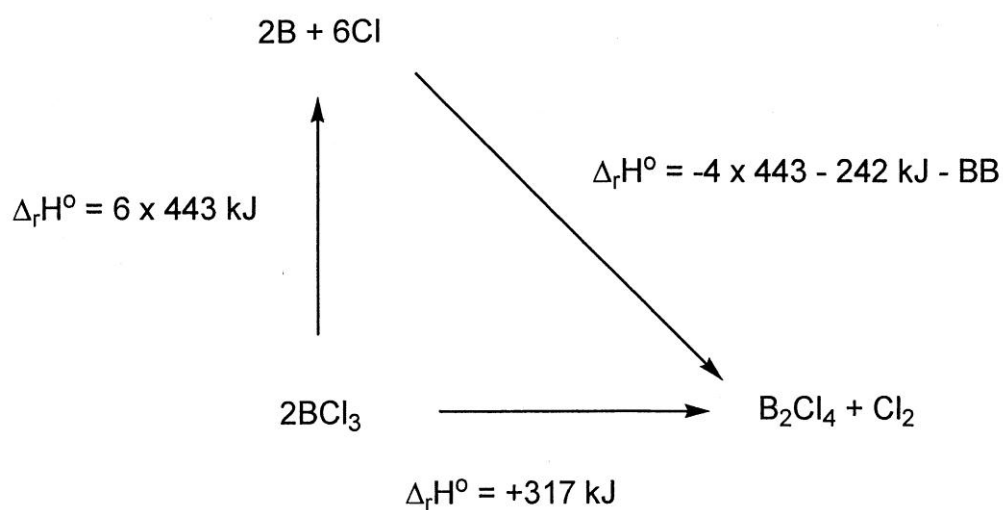
struktura nieznana, ale oceniana

jako prawidłowa

a3.

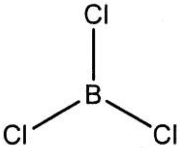
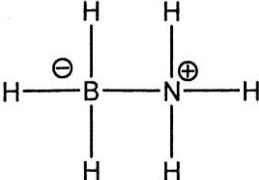
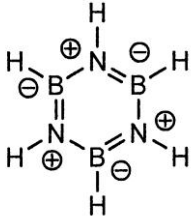


- b. Wyznaczona na podstawie cyklu Borna-Habera entalpia dysocjacji wiązania B-B wynosi 327 kJ mol^{-1} .



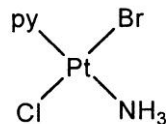
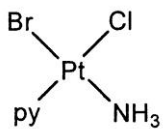
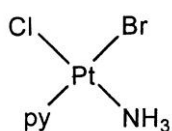
c.

Numer	Struktura cząsteczki
1	
2	

	Za poprawne uznaje się także dimer lub tetramer $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}]_x$ ($x=2, 4$)	
3	BCl_3	
4	BNH_6	 Wskazanie ładunków formalnych nie jest konieczne
5	$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$	 Wskazanie ładunków formalnych nie jest konieczne

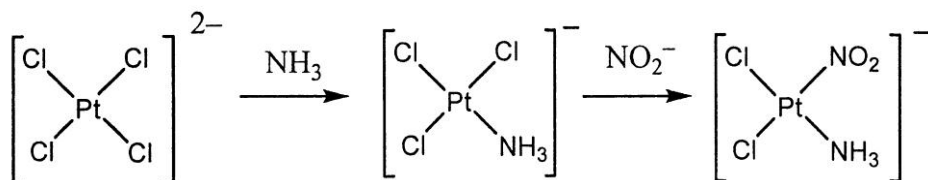
Rozwiązanie zadania 2.

a1.

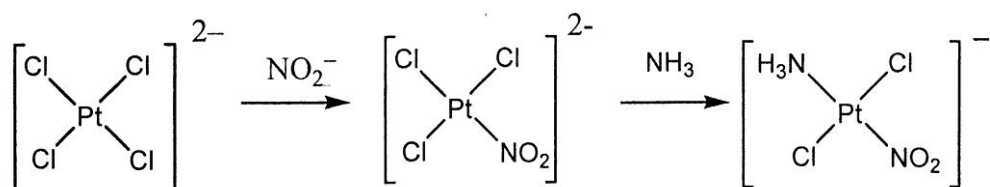


a2.

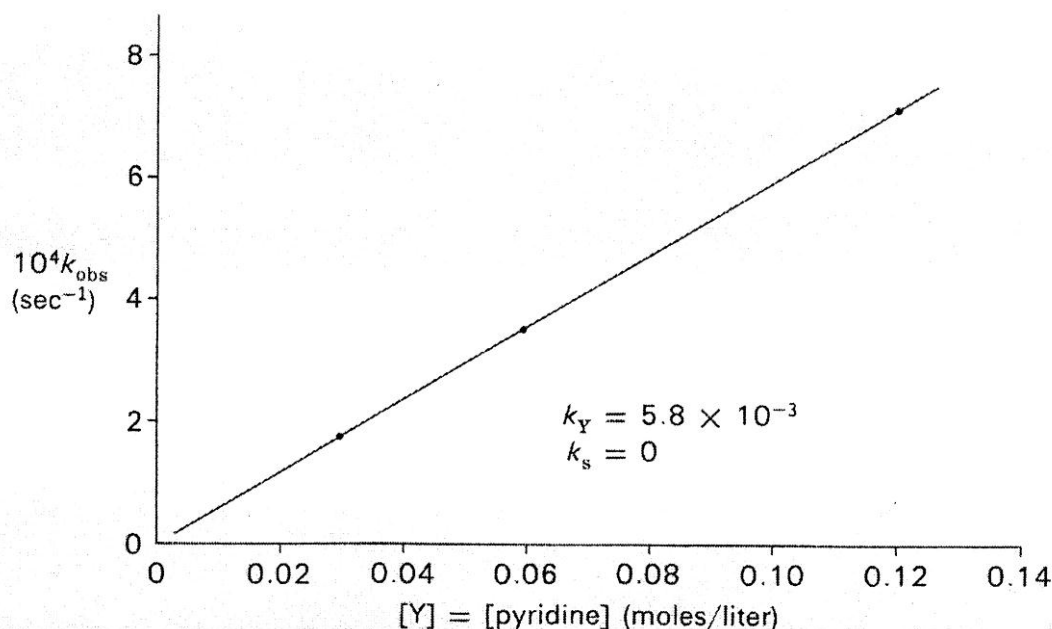
Izomer *cis*:



Izomer *trans*:



b1.



<Do Redakcji Technicznej: Zmiana opisu osi wykresu:

oś x: $[Y] = [\text{pirydyna}]$ (mol dm^{-3})

oś y: zmiana symbolu jednostki (sec^{-1}) na (s^{-1}) >

Rys. 1. Graficzne sprawdzenie równania kinetycznego $k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{pirydyna}]$ dla reakcji $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ z pirydyną, z wytworzeniem $\text{Pt}(\text{bipy})(\text{py})\text{Cl}^+$. Dane zaczerpnięte z L. Cattalini, A. Orio, A. Doni, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1517

$$k_Y = 5,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

$$k_s = 0 \text{ s}^{-1} \text{ (dopuszczalny niewielki przedział wartości: } \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{)}$$

b2. Prawdziwe jest drugie zdanie.

c. Ilość użytej platyny = $(1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3) \times 1,0 \text{ cm}^3 = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol Pt}$, co odpowiada $2,0 \times 10^{-7} \text{ g Pt}$. Masa złota obliczana jest w następujący sposób. (90 grup/nanocząstkę) $\times$ (0,98 grup związanych z kompleksem Pt) = 88 cząsteczek kompleksu/nanocząstkę lub 88 atomów Pt na nanocząstkę. $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol Pt}$ jest równoważne $6,0 \times 10^{14}$ atomów Pt. Z kolei $(6,0 \times 10^{14} \text{ atomów Pt})(1 \text{ nanocząstka}/88 \text{ atomów Pt}) = 6,8 \times 10^{12}$ nanocząstek. Objętość nanocząstki

złota, na podstawie jej promienia $6,5 \times 10^{-7}$ cm, wynosi $1,2 \times 10^{-18}$ cm³, a masa: $2,3 \times 10^{-17}$ g. Liczba moli złota w nanocząstce wynosi $1,2 \times 10^{-19}$ mol, a liczba atomów: $7,1 \times 10^4$ atomów. Całkowita liczba atomów złota wynosi $(6,8 \times 10^{12} \text{ cząstek})(7,1 \times 10^4 \text{ atomów/cząstkę}) = 4,8 \times 10^{17}$ atomów, co jest równoważne $1,5 \times 10^{-4}$ g złota.

Rozwiązanie zadania 3

a. Mnożąc stałe równowagi dla kolejnych czterech reakcji otrzymujemy:

$$\frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]} = \frac{1 \times 10^{-7} (1 \times 10^{-6})^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]} = 1,4 \times 10^{-20}$$

Stąd $[\text{MoS}_4^{2-}] = 7,0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$

b. $[\text{MoS}_4^{2-}]$ wyznacza się na podstawie wartości absorpcji dla 468 nm:

$$0,365 = 11870 \times 10,0 \times [\text{MoS}_4^{2-}], \text{ skąd } [\text{MoS}_4^{2-}] = 3,08 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z bilansu masy dla Mo:

$$[\text{MoOS}_3^{2-}] + [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] = C(\text{Mo})_{\text{cała}} - [\text{MoS}_4^{2-}] = 6,0 \times 10^{-6} - 3,08 \times 10^{-6} = 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ z czego wynika } [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] = 2,9 \times 10^{-6} - [\text{MoOS}_3^{2-}]$$

Podstawiamy to wyrażenie na zależność opisującą absorpcję dla 395 nm:

$$0,213 = 120 \times 10,0 \times 3,08 \times 10^{-6} + 9030 \times 10,0 \times [\text{MoOS}_3^{2-}] + 3320 \times 10,0 \times [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]$$

i rozwiązujemy je, znajdując stężenie $[\text{MoOS}_3^{2-}] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, a następnie

$$[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] = 0,9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

c1. 6 niezależnych równań:

- bilans masy dla Mo:

$$[\text{MoS}_4^{2-}] + [\text{MoOS}_3^{2-}] + [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] + [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] + [\text{MoO}_4^{2-}] = 2,0 \times 10^{-7}$$

- bilans masy dla S:

$$4[\text{MoS}_4^{2-}] + 3[\text{MoOS}_3^{2-}] + 2[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] + [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}] = 8,0 \times 10^{-7}$$

- 4 stałe równowagi:

$$\frac{[\text{MoOS}_3^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{MoS}_4^{2-}]} = 1,3 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{MoOS}_3^{2-}]} = 1,0 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}]} = 6,5 \times 10^{-6}$$

c2. Poniżej przedstawiona jest jedna z możliwych dróg rozwiązań. Maksymalne możliwe stężenie H_2S wynosi $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, czyli tyle ile ulega wytworzeniu w wyniku całkowitej hydrolizy. Dla takiego stężenia H_2S , stężenie $[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}]$ stanowi tylko 12% $[\text{MoO}_4^{2-}]$ i pozostałe tianiony występują w znacznie mniejszych ilościach. Zatem, ponieważ w pytaniu zawarta jest informacja o ograniczeniu dokładności podania wyniku do dwóch cyfr znaczących, równania bilansu masy mogą ulec uproszczeniu:

- uproszczony bilans masy dla Mo:

$$[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] + [\text{MoO}_4^{2-}] = 2,0 \times 10^{-7}$$

- uproszczony bilans masy dla S:

$$[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}] = 8,0 \times 10^{-7}$$

Odejmując równanie drugie od pierwszego otrzymujemy po przekształceniu:

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}] - 6,0 \times 10^{-7}$$

Z równania bilansu masy S otrzymujemy:

$$[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] = 8,0 \times 10^{-7} - [\text{H}_2\text{S}]$$

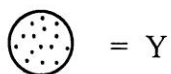
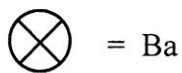
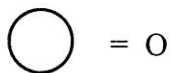
Wprowadzamy te wyrażenia do równania stałej równowagi reakcji z udziałem $[\text{MoO}_4^{2-}]$ i $[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}]$:

$$\frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}]} = \frac{([\text{H}_2\text{S}] - 6,0 \times 10^{-7})[\text{H}_2\text{S}]}{(8,0 \times 10^{-7} - [\text{H}_2\text{S}])} = 6,5 \times 10^{-6}$$

Rozwiązując to równanie otrzymujemy stężenie H_2S i na tej podstawie stężenia pozostałych form: $[\text{H}_2\text{S}] = 7,8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] = 2,1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MoOS}_3^{2-}] = 8,1 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{MoS}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$.

Rozwiązanie zadania 4

a.



b.

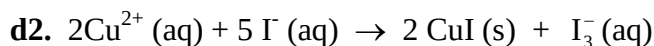
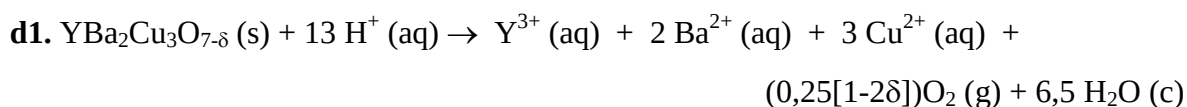
$$\sin \theta = n\lambda/2d; \quad d = 1 \times 154,2 \text{ pm} / 2 \sin(3,725^\circ) = 1187 \text{ pm}.$$

Dla najniższej wartości kąta d = najdłuższej osi $= c = 1187 \text{ pm}$; $a = c/3 = 396 \text{ pm}$.

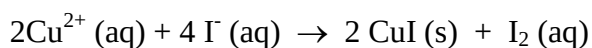
c. Objętość komórki elementarnej $V_{\text{kom elem}} = a \times b \times c = 3a^3 = 1,863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$.

$$\text{Masa komórki elementarnej } m_{\text{kom elem}} = (1/N_A)(88,91 + 2 \times 137,33 + 3 \times 63,55 + 6,75 \times 16,00) = 1,100 \times 10^{-21} \text{ g}.$$

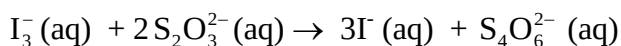
$$\text{Gęstość} = (1,100 \times 10^{-21} \text{ g}) / (1,863 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) = 5,90 \text{ g cm}^{-3}.$$



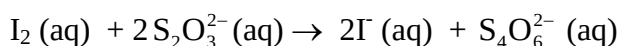
lub



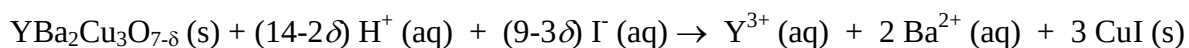
d3.

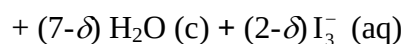


lub

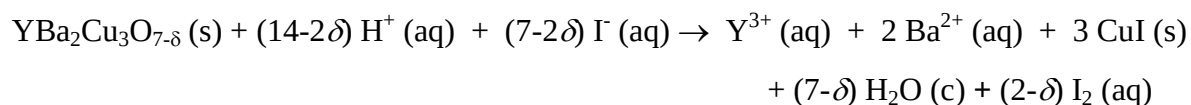


d4.





lub



e1.

$n_{\text{Cu}} = n_{\text{tiosiarczynu}}$ w 1. miareczkowaniu = $1,542 \times 10^{-4}$ mol

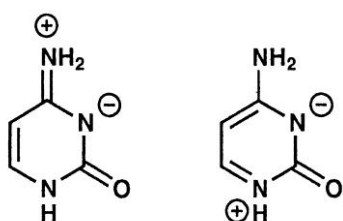
e2.

Jeden z wariantów rozwiązania: całkowita zawartość Cu = $1,542 \times 10^{-4}$ mol. Cu(III) = $(1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}) - (1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1,54 \times 10^{-5}$ mol, zatem 90% miedzi stanowi Cu(II), a 10% - Cu(III). Z bilansu ładunku: $2(7-\delta) = 3 + 2 \times 2 + 3 \times (0,90 \times 2 + 0,10 \times 3) = 13,30$ wynika $\delta = 0,35$. Alternatywne rozwiązanie, oparte na równaniach z punktu **d**: w 1. miareczkowaniu każdemu molowi YBCO odpowiada 1,5 mol I_3^- , czyli 3 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. W 2. miareczkowaniu każdemu molowi YBCO odpowiada $(2-\delta)$ mol I_3^- , czyli $(4-2\delta)$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Zatem: $(1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}) / (1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 3 / (4-2\delta) = 1,5 / (2-\delta)$; $(2-\delta) = 1,650$, czyli $\delta = 0,35$.

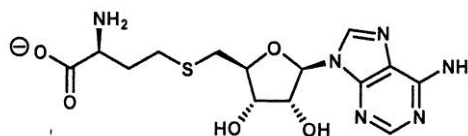
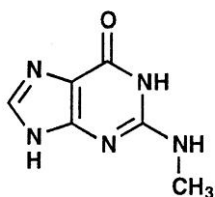
Rozwiązanie zadania 5.

a1. Cytosyna

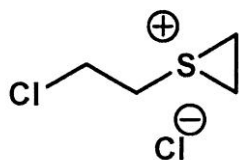
a2.



b.



c.



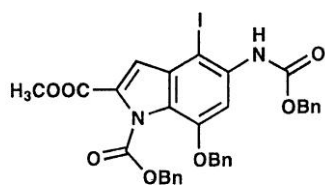
d1. Najbardziej reaktywny: II, najmniej reaktywny: I

d2. Najbardziej reaktywny: I, najmniej reaktywny: III

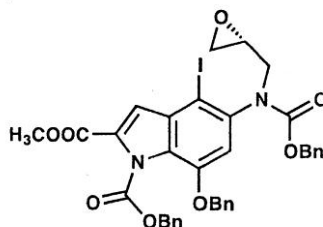
d3. Najbardziej reaktywny: II, najmniej reaktywny: I

e.

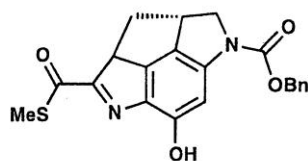
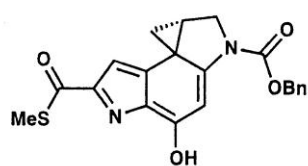
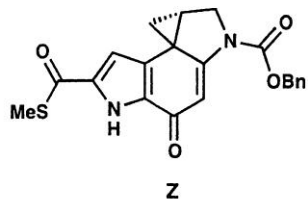
J



K



f.

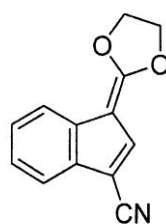


Rozwiązanie zadania 6.

a.

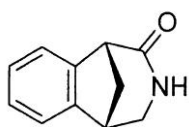


Związek A

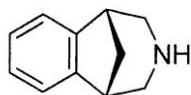


Związek B

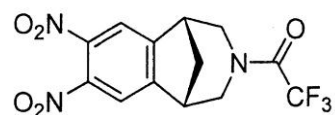
c.



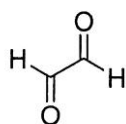
Związek C



Związek D

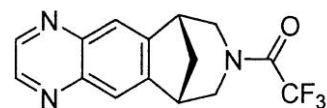


Związek F



Odczynnik X

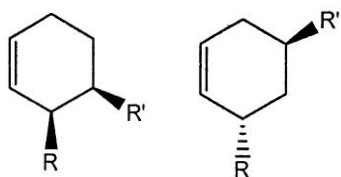
Roztwór wodny NaOH lub
inny odczynnik
hydrolizujący wiązanie
amidowe
Odczynnik Y



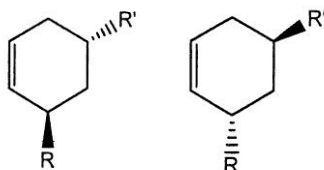
Związek H

Rozwiązanie zadania 7.

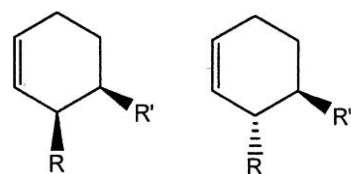
a1. Regioizomery



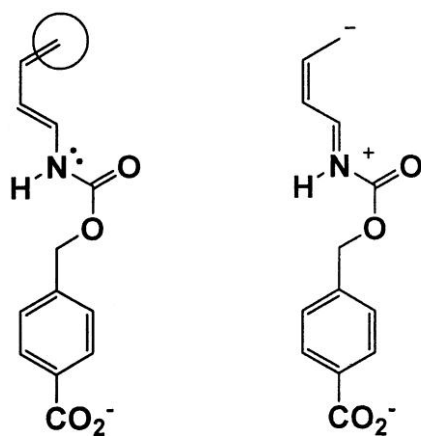
a2. Enancjomery



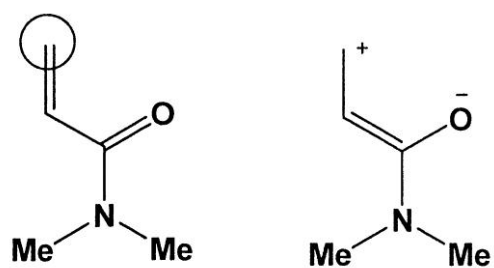
a3. Diastereoizomery



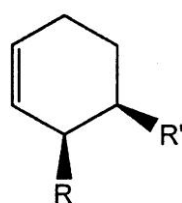
b1.



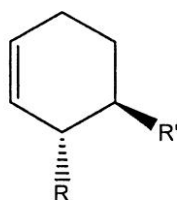
b2.



b3.



c.



d. Zdanie pierwsze jest prawdziwe, zdanie drugie jest nieprawdziwe, zdanie trzecie jest nieprawdziwe.

e. Enzym II

f. Dienofil oznaczony jako 5

Rozwiązanie zadania 8

a. Dla antracenu: $d_a = 3 \times 240 \text{ pm} = 720 \text{ pm}$.

Dla pentacenu: $d_p = 5 \times 240 \text{ pm} = 1200 \text{ pm}$.

b1.

$$E = \left(\frac{n_y^2}{d^2} + \frac{n_x^2}{w^2 d^2} \right) \frac{h^2}{8m_e} = \left(n_y^2 + \frac{n_x^2}{w^2} \right) \frac{h^2}{8m_e d^2}$$

b2. Antracen:

— (_ ; _)

(6 ; _1_) _ (3_ ; _2_)

↑↓ (2_ ; _2_)

↑↓ (1_ ; _2_)

↑↓ (5_ ; _1_)

↑↓ (4_ ; _1_)

↑↓ (3_ ; _1_)

↑↓ (2_ ; _1_)

↑↓ (1_ ; _1_)

b3. Benzen:

— (2_ ; _2_)

↑↓ (2_ ; _1_) ↑↓ (1_ ; _2_)

↑↓ (1_ ; _1_)

b4.

Dla **benzenu**:

$$\Delta E = E(2;2) - E(1;2) = 3 \frac{h^2}{8m_e d^2} = 3,14 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Alternatywne rozwiązanie:

$$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = 5 \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5,23 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Dla **antracenu**:

$$\Delta E = E(6;1) - E(2;2) = \frac{5}{9} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5,81 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Alternatywne rozwiązanie:

$$\Delta E = E(3;2) - E(2;2) = \frac{5}{9} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 5,81 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Dla **pentacenu**:

$$\Delta E = E(3;2) - E(9;1) = \frac{3}{25} \frac{h^2}{8m_e d^2} = 1,26 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Szereg rosnącej reaktywności związków:

B → A → P

b5. Przypisanie widm: górne – A, środkowe – P, dolne – B.

c1.

Liczba sześciowęglowych heksagonalnych jednostek w warstwie grafenu:

$$N_{\text{jedn}} = \frac{\text{Powierzchnia(grafen)}}{\text{Powierzchnia(jedn.)}} = \frac{(25000 \text{ pm})^2}{52400 \text{ pm}^2} = 12000 \text{ jedn.}$$

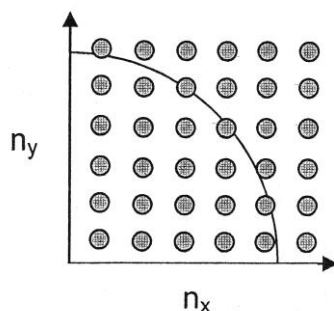
Ze względu na to, że każdy atom węgla w warstwie grafenowej należy do trzech heksagonalnych jednostek, każda z nich o powierzchni 52400 pm² zawiera 6/3 = 2 atomy węgla, dostarczające łącznie 2 elektrony π. Zatem 12000 jednostek dostarcza 12000 par elektronów π, czyli **24000 elektronów**.

c2. Każdy stan obsadzony jest przez 2 elektrony, zatem poziom Fermiego zawiera 12000 zajętych poziomów. Odpowiada to liczbie par (n_x, n_y), które są zajęte. Ze względu na to, że L_x = L_y oraz, że energia najniższego poziomu energetycznego jest uznana za zerową (przybliżenie):

$$\Delta E = E_{\text{najw. obs.}} = (n_x^2 + n_y^2) \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

Równanie to przekształcamy do równania okręgu:

$$R^2 = (n_x^2 + n_y^2) = \frac{8E_{\text{najw. obs.}} m_e L^2}{h^2} = \text{const}$$



Powierzchnia obsadzonej części sieci wynosi $A_{\text{sieć}} = \pi R^2/4$. Powierzchnia każdej pary liczb kwantowych wynosi 1. Zatem, liczba punktów dana jest zależnością:

$$N_{\text{punkt}} = \frac{A_{\text{sieć}}}{A_{\text{para}}} = \frac{\pi R^2}{4} = N_{\text{stanów}} = 12000$$

Na tej podstawie wyprowadzamy wyrażenie na energię poziomu Fermiego:

$$N_{\text{stanów}} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8m_e L^2 E}{4h^2} = 12000$$

$$E = \frac{4h^2 \times 12000}{\pi 8m_e L^2} = 1,48 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Alternatywne rozwiązanie ma postać:

$$N_{\text{stanów}} = \frac{\pi R^2}{4} = \frac{\pi 8m_e L^2 E}{4h^2} = 1000$$

$$E = \frac{4h^2 \times 1000}{\pi 8m_e L^2} = 1,23 \times 10^{-19} \text{ J}$$

c3. Przewodnictwo warstwy grafenu o rozmiarach $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ jest niższe. Odległości między poziomami energetycznymi narastają ze zmniejszaniem się rozmiarów próbki grafenu i dlatego przewodnictwo elektryczne maleje.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 1

a.-d. Wyniki badań kinetycznych prowadzą do wyznaczenia cząstkowych rzędów reakcji: pierwszego względem acetonu, zerowego względem I_3^- i pierwszego względem jonów wodorowych, czyli równanie kinetyczne ma postać:

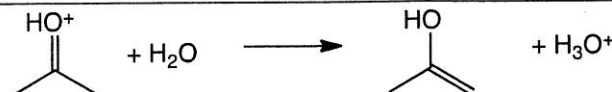
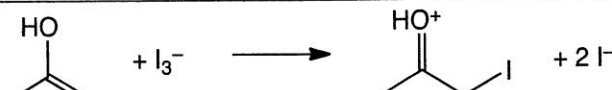
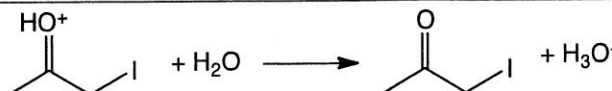
$$v = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^1[\text{I}_3^-]^0[\text{H}^+]^1 = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}][\text{H}^+]$$

e. Stała szybkości $k_H = 2,8 \pm 0,4 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

f. Wyznaczona w analogiczny sposób stała szybkości reakcji z deuterowanym acetonem- d_6 , $(CD_3)_2CO$, wynosi $k_D = 4,3 \pm 0,6 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Ilościową miarą kinetycznego efektu izotopowego w tej reakcji jest iloraz:

$$k_H/k_D = 6,5 \pm 0,4$$

g.

	R.D.S. consistent with rate law?	R.D.S. consistent with isotope effect?
	✓	X
	✓	✓
	X	X
	X	X

Do Redakcji Technicznej: proszę zmienić tytuły w kolumnach powyższej tabeli:

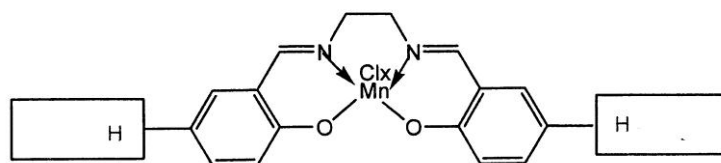
R.D.S. consistent with rate law? → R.D.S zgodny z równaniem kinetycznym?

R.D.S. consistent with isotope effect? → R.D.S zgodny z efektem izotopowym?

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 2

A. Ocena wydajności produktu syntezy zależała od stopnia jego czystości. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za wydajność w granicach od 20% do 50%, jeśli przekraczała ona 50%, na wynik wpływał stopień ewentualnego zanieczyszczenia próbki.

B. Dla ilości i stężeń reagentów użytych w zadaniu prawidłowa objętość roztworu KI_3 wynosiła $14,76 \text{ cm}^3$. Ze względu na trudny do skorygowania błąd systematyczny, który przejawiał się w różnym stopniu dla różnych grup zawodników tę część zadania ostatecznie unieważniono. Stopień utlenienia manganu w otrzymanym kompleksie z salenem wynosi III, a strukturę cząsteczki, ze wskazaniem $R=H$ jako podstawnika w ligandzie salenowym, pokazuje rysunek ($x=1$):



C. Na ocenę wyników badania chromatograficznego składały się: widoczne 2 plamki na linii startowej, zaznaczenie położenia tej linii i frontu rozpuszczalnika oraz dobrze wykształcone plamki na rozwiniętym chromatogramie. Prawidłowe wartości współczynników R_f były następujące:

$$R_f(\text{salen})\text{H}_2 = 0,58 - 0,68$$

$$R_f(\text{salen})\text{MnCl}_x = 0,30 - 0,40$$