



---

---

# ETAP III

## 23.03.2024

### *Zadania teoretyczne*

---

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 8:30 – 13:30**

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

**PUNKTACJA KOŃCOWA: KAŻDE ZADANIE PO 20 PKT. (SUMA 100 PKT.)**

#### ZADANIE 1

##### *Kinetyka bez równań różniczkowych i całek*

Dla reakcji pierwszego rzędu klasyczny sposób obliczeń to rozwiązanie równania różniczkowego:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

gdzie współczynnik  $k$  jest stałą szybkości tej reakcji,  $[A]$  jest stężeniem substratów, a „ $a$ ” jest współczynnikiem stechiometrycznym. Załóżmy dla uproszczenia  $a = 1$ , aby otrzymać zależność:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Dokładne rozwiązanie tego równania wymaga całkowania, ale sprawdźmy, czy możemy uzyskać bez całkowania przybliżone rozwiązanie. Przekształcając powyższe równanie otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A]$$

Założmy, że interesuje nas czas, w którym stężenie początkowe  $[A]_0$  spada do połowy wyjściowej wartości. Dla takiego przypadku zapiszmy równanie wyrażające zmianę stężenia związku A:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -\frac{[A]_0}{2}$$

Oszacujmy stężenie związku A w połowie tej zmiany jako zwykłą średnią arytmetyczną stężenia początkowego oraz stężenia o połowę niższego:

$$[A] = \frac{1}{2} \left( [A]_0 + \frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{3}{4} [A]_0$$

Podstawmy otrzymane wartości  $d[A]$  oraz  $[A]$  do równania na  $dt$ :

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k\left(\frac{3[A]_0}{4}\right)} \left(-\frac{[A]_0}{2}\right) = \frac{2}{3k}$$

co daje nam wzór na przybliżony czas niezbędny do zmiany stężenia początkowego związku A o połowę.

### **Polecenia:**

- a.** (1 m.) Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{4}[A]_0$  dla reakcji pierwszego rzędu.
- b.** (1 m.) Oblicz błąd względny oszacowania czasu z podpunktu **a**).
- c.** (5 m.) Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{5}[A]_0$  dla reakcji pierwszego rzędu oraz oblicz błąd względny takiego oszacowania. Czy jest on różny od błędu oszacowanego w podpunkcie **b**)? Skomentuj krótko swoją odpowiedź.
- d.** (3 m.) Dla reakcji rozpadu  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  w fazie gazowej w temperaturze  $320^\circ\text{C}$ , stała szybkości reakcji  $k=2,2\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Oblicz dokładny czas  $t_{90}$  potrzebny do tego, aby 90% początkowego stężenia związku uległo rozpadowi, a następnie zastosuj analogiczne rozumowanie jak w podpunkcie **a**.) do oszacowania przybliżonego czasu. Oblicz błąd względny tego oszacowania.
- e.** (4 m.) Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$  oraz  $[A]_0$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  oraz na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{4}[A]_0$  dla reakcji drugiego rzędu. Oblicz błąd względny każdego z oszacowań.
- f.** (1 m.) Dla reakcji drugiego rzędu zaproponuj ogólny wzór na przybliżony czas przejścia od stężenia  $\frac{1}{2^{n-1}}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2^n}[A]_0$  jako funkcję  $k$ ,  $[A]_0$  oraz  $n$ .
- g.** (3 m.) Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, oszacuj czas potrzebny na przejście od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  dla reakcji zerowego rzędu. Oblicz błąd względny takiego oszacowania oraz zaproponuj ogólny wzór na przybliżony czas przejścia od stężenia  $\frac{1}{2^{n-1}}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2^n}[A]_0$  jako funkcję  $k$ ,  $[A]_0$  oraz  $n$ .

### **Przypomnienie:**

Błąd bezwzględny dany jest wzorem  $\Delta x = |x - x_0|$  gdzie  $x$  to dokładna wartość, a  $x_0$  to zmierzona wartość. Błąd względny wyrażony w procentach dany jest wzorem  $\delta = \Delta x/x \cdot 100\%$ .

## ZADANIE 2

### *Związki gazu szlachetnego i metalu szlachetnego*

Z okazji jubileuszowej 70. Olimpiady Chemicznej przyjrzymy się związkom tworzonym przez jeden gaz szlachetny i jeden metal szlachetny. Przymiotnik „szlachetny” został wprowadzony do opisu pierwiastków, o których sądzono, że trudno lub wcale nie wchodzi w reakcje chemiczne. W miarę prowadzenia badań okazało się jednak, że niemal każdy pierwiastek w odpowiednich warunkach tworzy związki chemiczne.

W bezpośredniej reakcji metalu alkalicznego **A** z metalem szlachetnym **B** przeprowadzonej w temperaturze 220°C powstaje jonowy związek **C** krystalizujący w typie strukturalnym chlorku cezu. Metal **B** ma w tym związku całkowicie wypełnione podpowłoki walencyjne  $(n-1)d$  i  $ns$ . Natomiast reakcja 0,601 g soli **C** z 0,513 g tlenku metalu  $A_2O$ , przeprowadzona w temperaturze 200°C w ciekłym metalu **A** prowadzi ze 100% wydajnością do innego jonowego związku **D**. Reagenty wzięto do tej reakcji w stosunku stechiometrycznym.

### Polecenia:

- a. (6 m.) Zidentyfikuj pierwiastki **A** i **B** na podstawie informacji podanych w zadaniu. Odpowiedź uzasadnij.
- b. (5 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **C** i **D** oraz napisz, z jakich jonów składają się te związki.
- c. (2 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji powstawania związków **C** i **D**.
- d. (2 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji związków **C** i **D** z wodą zachodzące w temperaturze pokojowej.
- e. (2 m.) Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **D** z dwutlenkiem węgla zachodzącej w temperaturze pokojowej oraz równanie reakcji rozkładu termicznego związku **D**.
- f. (2 m.) Naszkicuj komórkę elementarną związku **C**.
- g. (1 m.) Napisz, z czego wynika trwałość anionów występujących w soli **C**.

Do diamentowej komory kowadełkowej, w której umieszczono płytki wykonane z metalu alkalicznego **E** oraz drut wolframowy, służący do wyznaczenia wartości ciśnienia panującego w komorze, przepompowano pewien gaz szlachetny **F**. W wyniku zwiększenia ciśnienia do 140 GPa oraz ogrzewania mieszaniny reakcyjnej laserem powyżej 1500 K zaobserwowano na dyfraktogramie prozkowym pojawienie się nowych refleksów pochodzących od związku **G**, będącego pierwszym związkiem badanego gazu szlachetnego **F**. Prążki dyfrakcyjne zostały zarejestrowane pod ciśnieniem 140 GPa po ochłodzeniu próbki do temperatury pokojowej, przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 0,3344 \text{ \AA}$  i znajdowały się przy następujących wartościach kąta  $2\theta$ : 7,698°; 8,891°; 12,587°; 14,771°; 15,432° i 17,837°. Stwierdzono, że gęstość związku **G** wynosi w tych warunkach  $4,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , a stosunek stechiometryczny pierwiastków **E:F** wynosi 2:1. Wiadomo także, że jeden mol komórek elementarnych związku **G** zawiera cztery mole tego związku.

Szczegółowe badania struktury elektronowej tego związku pozwoliły stwierdzić, że nie występują w nim wiązania kowalencyjne między atomami/jonami pierwiastków **E** i **F**, ale jest on elektrydem zawierającym silnie zlokalizowane pary elektronowe  $e_2^-$  w przestrzeniach między atomami/jonami.

### **Polecenia:**

- h.** (9 m.) Wyznacz parametr komórki elementarnej  $a$  związku **G**, wiedząc, że krystalizuje on w układzie regularnym. Wyznacz typ sieci Bravais'go oraz wskaźniki Millera  $hkl$  zaobserwowanych refleksów.
- i.** (4 m.) Zidentyfikuj pierwiastki **E** i **F**. Odpowiedź uzasadnij.
- j.** (2 m.) Napisz, z jakich drobin (atomów, jonów lub cząsteczek) zbudowany jest związek **G**.
- k.** (4 m.) Naszkicuj komórkę elementarną związku **G** i zaznacz pozycje zajmowane przez odpowiednie atomy/jony oraz zlokalizowane pary elektronowe  $e_2^-$ .

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

Li – 6,94; Na – 22,99; K – 39,10; Rb – 85,47; Cs – 132,9; Fr – 223; He – 4,00; Ne – 20,18; Ar – 39,95; Kr – 83,80; Xe – 131,29; Rn – 222; Ru – 101,07; Rh – 102,91; Pd – 106,04; Ag – 107,87; Re – 186,21; Os – 190,2; Ir – 192,22; Pt – 195,09; Au – 196,97; Hg – 200,59.

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

### **ZADANIE 3**

#### ***Silnik spalinowy z zapłonem iskrowym***

Wiele silników spalinowych z zapłonem iskrowym pracuje w tzw. cyklu Otta. Cykl ten składa się z następujących etapów:

(0–1) zassania mieszanki paliwowej wraz z powietrzem

(1–2) sprężania adiabatycznego

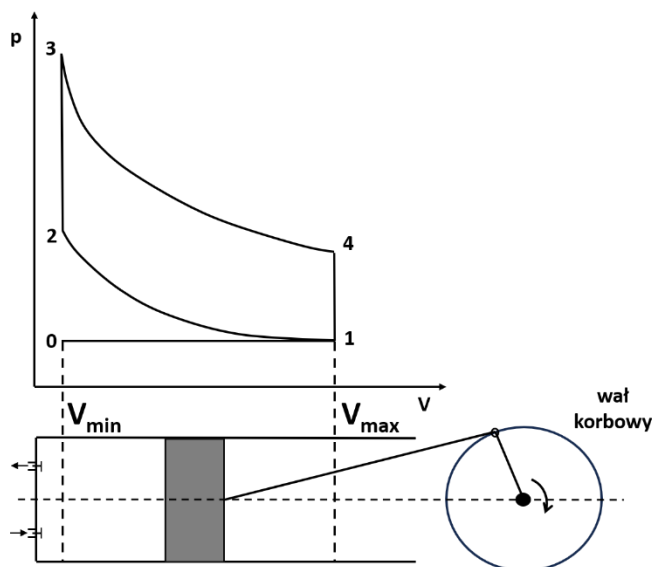
(2–3) spalania mieszanki paliwowej

(3–4) rozprężania adiabatycznego

(4–1) usuwaniu spalin po otwarciu zaworu wydechu

(1–0) suwu tłoka w cylindrze z pozycji „1” do pozycji „0” celem usunięcia resztek spalin.

Jego umowny schemat w układzie: ciśnienie wewnątrz cylindra – objętość przestrzeni roboczej cylindra jest przedstawiony na Rys.1:



Rys.1

Rozważmy silnik, który ma 4 identyczne cylindry podłączone do tego samego wału korbowego zaznaczonego na rysunku powyżej. Ich łączna (maksymalna) objętość jest równa  $1398 \text{ cm}^3$ , a proporcja objętości maksymalnej do minimalnej każdego cylindra wynosi  $\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}$ . Gdy samochód porusza się ruchem jednostajnym z prędkością równą  $80 \text{ km/h}$ , silnik pracuje na obrotach  $2000 \text{ obrótów/min}$  (tj. z taką prędkością obraca się wał, do którego podłączone są wszystkie tłoki w cylindrach). Wówczas spalanie benzyny jest równe  $6,6 \text{ litra/100 km}$ . Przyjmij, że podczas zasysania ciekłej mieszanki paliwowej do cylindra następuje jej natychmiastowe odparowanie tak, że w pozycji „1” benzyna jest w stanie gazowym zmieszana z powietrzem.

W Tabeli poniżej podane są dane termochemiczne wybranych związków ( $p = 1 \text{ bar}$  oraz  $t = 25^\circ\text{C}$ ):

Nazwa związku <sub>(stan skupienia)</sub>	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
heptan <sub>(g)</sub>	-187,8
2,2,4-trimetylopentan <sub>(g)</sub>	-224,1
etanol <sub>(g)</sub>	-234,0
woda <sub>(c)</sub>	-285,3

W temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1 \text{ bara}$  **bezwzględna** wartość ciepła:

a) spalania  $1 \text{ mola}$  etanolu (w fazie gazowej) do wody (w fazie gazowej) i dwutlenku węgla jest równa  $1278,4 \text{ kJ}$

b) parowania wody jest równa  $43,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

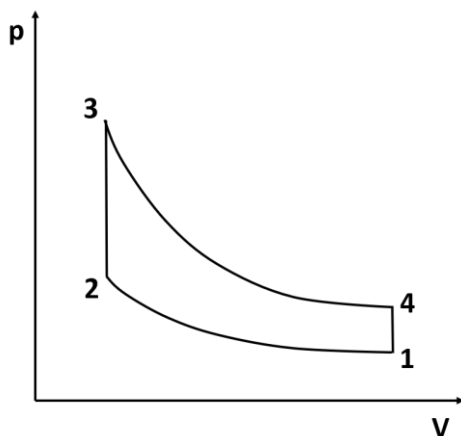
Gęstość wybranych substancji w stanie ciekłym w temp.  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem  $1 \text{ bara}$  jest równa: dla heptanu  $0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , izooktanu  $0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  oraz etanolu  $0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

### **Polecenia:**

a. (1 m.) Pewien rodzaj benzyny ma liczbę oktanową równą  $95$ . Składa się ona z mieszaniny heptanu, izooktanu (2,2,4-trimetylopentanu) oraz etanolu. Oblicz zawartość procentową ( $\%_{\text{obj.}}$ ) heptanu i izooktanu w tej benzynie wiedząc, że etanolu w tej mieszance jest  $10\%_{\text{obj.}}$ , a czysty etanol posiada liczbę oktanową równą  $108,6$ .

- b.** (2 m.) Na podstawie treści zadania oblicz jaka objętość benzyny w stanie ciekłym jest zasysana do pojedynczego cylindra podczas 1 suwu tłoka (tj. od pozycji „0” do pozycji „1”) przy podanych obrotach tego 4-cylindrowego silnika.
- c.** (3 m.) Obliczoną w punkcie **b.** objętość benzyny w stanie ciekłym przeprowadzono w stan gazowy i spalono (spalanie całkowite). Oblicz wartość ciepła (w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara) odpowiadającemu jej spalaniu przyjmując, że wszystkie reagenty podczas tego procesu są w stanie gazowym.

Rozważmy odwracalny proces opisywany cyklem Otta (bez etapów 0–1 i 1–0), w którym w cyklu 1–2–3–4–1 mamy stały, niezmienny skład gazu w cylindrze. Na wykresie poniżej (Rys.2) jest przedstawiony jego umowny schemat dla pojedynczego cylindra o objętości maksymalnej 350 cm<sup>3</sup>. W cylindrze tym znajduje się gaz, dla którego współczynnik adiabatyyczny jest równy 1,4. Proporcja objętości maksymalnej do minimalnej tego cylindra jest równa:  $\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}$ .



Rys.2

- d.** (4 m.) W pewnym etapie tego cyklu układ pobiera z otoczenia ciepło o wartości 330 J. Przyjmij, że w punkcie 1 panuje ciśnienie 1 bar i temperatura 25°C. Oblicz wartość ciśnienia w cylindrze, w punkcie 3.
- e.** (3 m.) Na podstawie informacji dotyczących cyklu Otta, którego schemat przedstawiono na Rys.2, narysuj przebieg zmian temperatury w funkcji entropii. Na osi Y podaj temperaturę a na osi X entropię. Nie jest wymagane podanie na wykresie wartości entropii, ale wartości temperatur w punktach 2, 3 oraz 4 należy obliczyć i podać.
- f.** (4 m.) (i) Wyprowadź ogólne wyrażenie na sprawność cyklu Otta, zawierające oprócz liczb tylko proporcję  $\frac{V_{\min}}{V_{\max}}$  oraz współczynnik adiabatyyczny  $\kappa$ .
- (ii) Oblicz sprawność cyklu dla  $\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}$  oraz dla  $\kappa$  równego 1,4.

Przyjmij, że gazy, ciecze oraz ich mieszaniny zachowują się jak układy idealne.

$$v = \frac{s}{t}; \quad c_p(1\text{mol}) = \frac{7}{2}R; \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}; \quad \eta = \left| \frac{W}{Q} \right|$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}; \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

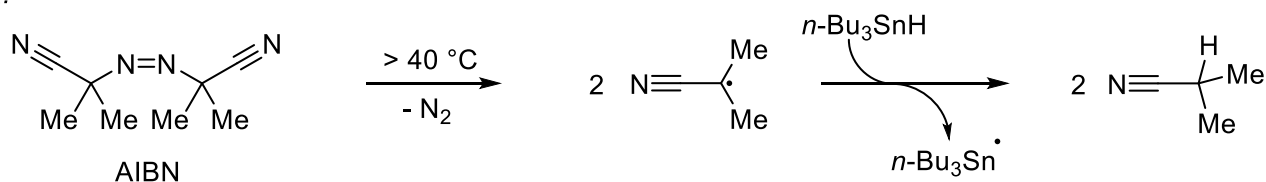
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>): O – 16,00; C – 12,01; H – 1,008

## ZADANIE 4

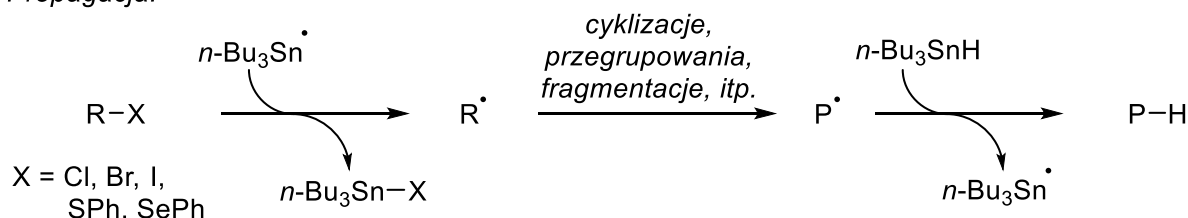
### Cyklizacje wolnych rodników

Reakcje z udziałem wolnych rodników stanowią jedną z najbardziej użytecznych metod syntezy złożonych związków organicznych. Oprócz homolitycznego rozpadu wiązań chemicznych pod wpływem światła lub promieniowania UV, do najczęściej stosowanych metod wytwarzania wolnych rodników o zadanej strukturze służy reakcja wodorków cyny, np.  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ , z substratami zawierającymi wiązanie węgiel-halogen, ewentualnie węgiel-siarka lub węgiel-selen. Reakcję łańcuchową rozpoczyna rozpad inicjatora, np. azobis(izobutyronitrylu) (AIBN), w podwyższonej temperaturze:

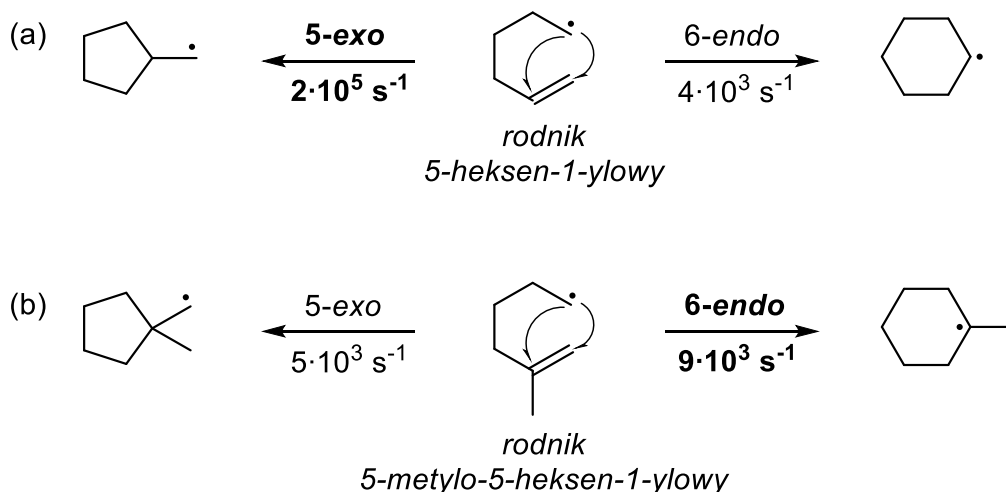
Inicjacja:



Propagacja:



W zależności od budowy fragmentu "R" w powyższych reakcjach, rodnik  $\text{R} \cdot$  może ulegać różnym przekształceniom, dzięki którym cała reakcja nie jest tylko prostą redukcją wiązania węgiel halogen w substracie. Do najważniejszych przekształceń  $\text{R} \cdot$  należy cyklizacja rodników 5-heksen-1-yłowych (reakcja (a) poniżej). Może ona przebiegać na dwa sposoby: cyklizacja 5-*exo*, prowadząca do pierścienia pięciocłonowego, oraz 6-*endo*, prowadząca do pierścienia sześciocłonowego. Ze względu na znacznie większą szybkość cyklizacji 5-*exo* oraz nieodwracalność procesu, końcowym produktem reakcji (po redukcji cyklicznego rodnika) jest niemal wyłącznie związek zawierający pierścień pięciocłonowy.



Z drugiej strony, dodanie podstawnika metylowego przy wiązaniu podwójnym w cząsteczce rodnika ulegającej cyklizacji powoduje, że cyklizacja *6-endo* staje się szybsza niż *5-exo*, a produkt sześcioczłonowy zwykle jest głównym produktem reakcji (reakcja (b) powyżej).

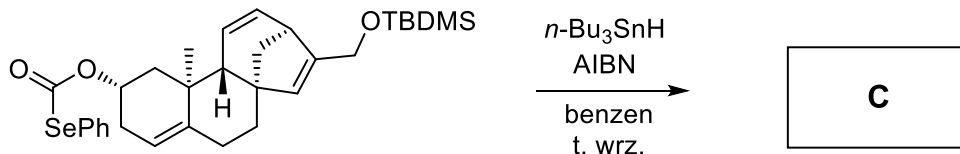
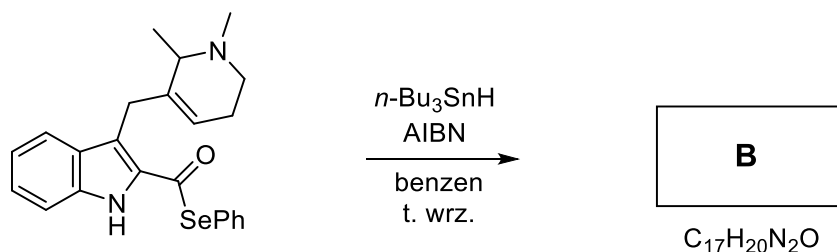
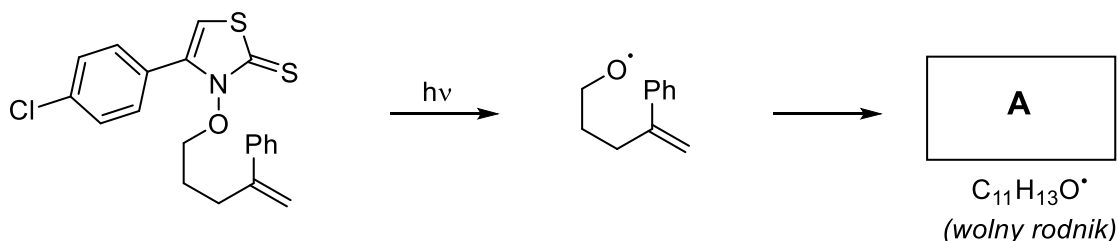
**Polecenia:**

a. (4 m.) Jakie czynniki (**podaj dwa**) mogą powodować taką zmianę w obserwowanej regio-selektywności reakcji z udziałem rodnika z grupą metylową i bez?

b. (9 m.) W poniższych przekształceniach zaproponuj struktury głównych powstających produktów **A–G**, **oprócz** związku **F**. Dla związku **C** zaznacz poprawną względną stereochemię przy **nowo utworzonym** wiązaniu węgiel-węgiel. Dla związków **B** i **G** zaznaczenie stereochemii nie jest wymagane. W strukturze produktu **A** należy poprawnie zaznaczyć lokalizację niesparowanego elektronu.

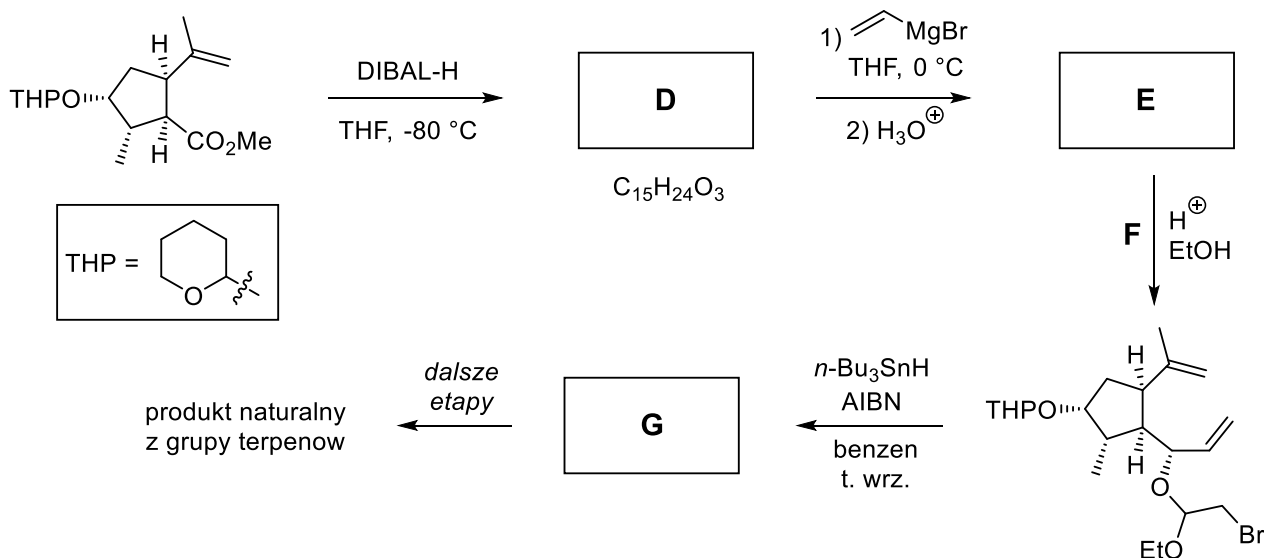
(Struktury A, D, E–3×1m.; B, G–2×2m.; C–2 m., 1 m. z niepoprawną stereochemią)

DIBAL-H = wodorek diizobutyloglinowy (odczynnik redukujący).



TBDMS = dimetylo-*tert*-butylosilyl

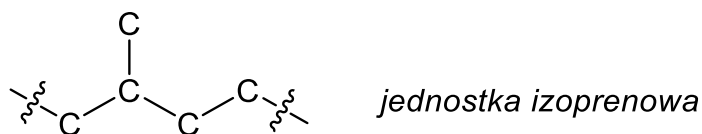




c. (2 m.) Podaj, którym z wymienionych poniżej reagentów **nie może być** związek **F**:

(I)  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$     (II)  $\text{BrCH}_2\text{COCl}$     (III)  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OEt})\text{Br}$     (IV)  $\text{BrCH}_2\text{CHO}$

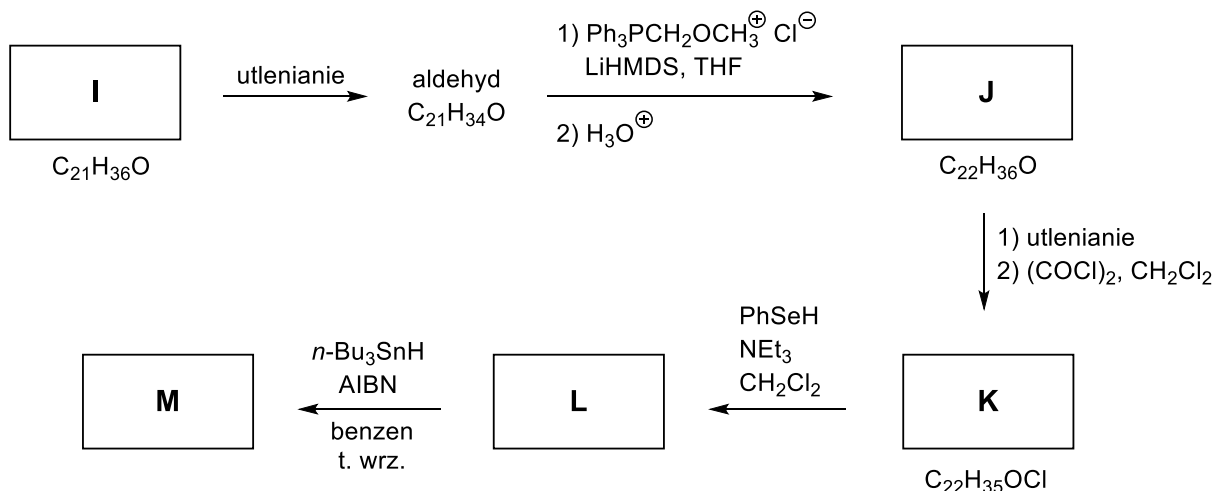
d. (10 m.) Wielonienasycony alkohol **H** jest biologicznym prekursorem wielu terpenów. Podobnie jak terpeny, szkielet węglowy **H** spełnia regułę izoprenową, czyli składa się z kilku połączonych jednostek izoprenowych, zawierających wiązania pojedyncze lub podwójne między atomami węgla i połączonych w sposób "głowa do ogona":



Ozonoliza 1 mola **H** prowadzi do 1 mola hydroksyacetaldehydu ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ), 1 mola acetonu ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) oraz 3 moli 4-oksopentanal (  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  ).

Z kolei strukturę cząsteczki alkoholu **I** można otrzymać poprzez zastąpienie końcowej grupy  $-\text{CH}_2\text{OH}$  alkoholu **H** przez atom wodoru oraz zastąpienie atomu wodoru na drugim końcu cząsteczki **H** przez fragment  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

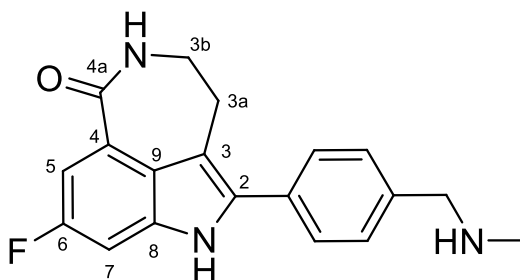
Zaproponuj strukturę związków **H–M** w poniższej syntezie związku **M**, należącego do ważnej grupy związków biologicznie czynnych, pełniących rolę m. in. hormonów. Związek policykliczny **M** nie ulega reakcji ozonolizy; rysując jego strukturę nie trzeba uwzględniać stereochemii. LiHMDS to heksametylodisilazan litu, silna zasada zdolna zdeprotonować sól fosfoniową.



### ZADANIE 5

#### *Rucaparib na cztery sposoby*

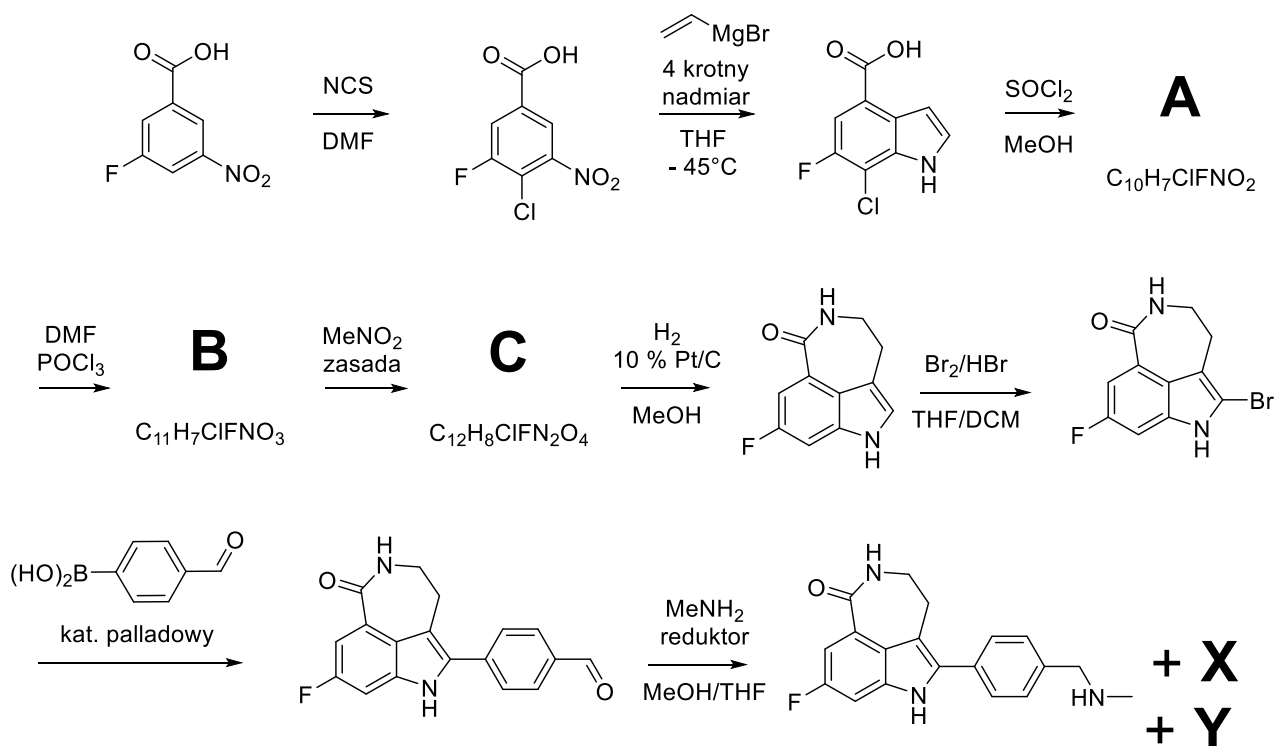
**Rucaparib** (Rys. 1) jest nowoczesnym lekiem onkologicznym stosowanym w terapii zaawansowanych nowotworów jajnika i prostaty.



Rys.1 Struktura cząsteczki leku Rucaparibu wraz z przyjętą numeracją atomów węgla trójpierścieniowego „rdzenia”

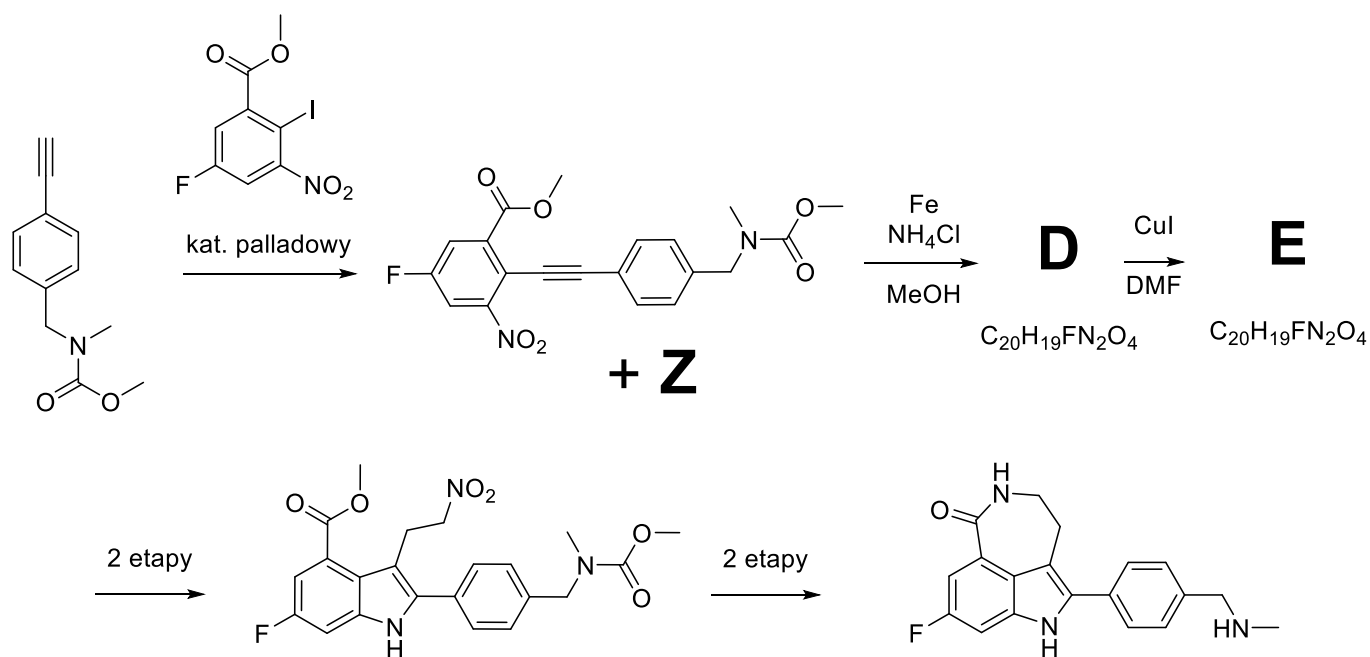
„Rdzeń” przedstawionej struktury Rucaparibu wyróżniają dwa wyjątkowe elementy: czteropodstawiony indol z modyfikacjami w pozycjach 2, 3, 4 i 6 oraz 7-członowy cykliczny amid ( $\epsilon$ -laktam). Synteza tego typu związków wielopierścieniowych nie jest zadaniem trywialnym i może opierać się na wielu różnych strategiach konstrukcji zarówno części indolowej jak i  $\epsilon$ -laktamu.

Schemat 1 przedstawia wykorzystanie reakcji nitroarenów z nadmiarem bromku winylomagnezowego do syntezy fragmentu indolowego (reakcja Bartoliego), który następnie w kilku etapach jest odpowiednio funkcjonalizowany w pozycji 3 z następczym zamknięciem  $\epsilon$ -laktamu. Ostatni etap (aminowanie redukcyjne) wymagał dokładnej optymalizacji, ponieważ w zależności od użytego reduktora powstawały znaczące ilości dwóch produktów ubocznych (X, Y).



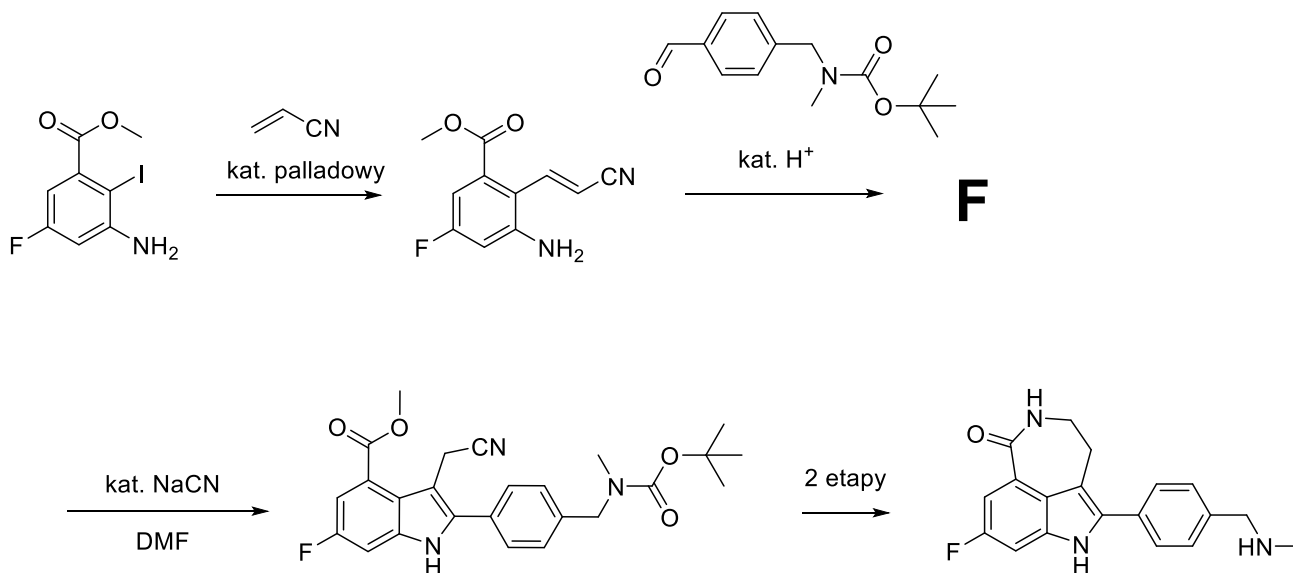
Schemat 1

Na schemacie 2 zaprezentowano zastosowanie katalizy jodkiem miedzi jako etapu kluczowego. Takie podejście pozwala na otrzymanie indolu z podstawnikiem w pozycji 2, a kolejne etapy to odpowiednia funkcjonalizacja pozycji 3, po której następuje zamknięcie pierścienia laktamu i usunięcie grup zabezpieczających. W tym podejściu, reakcja katalizowanego palladem łączenia nitroarenu z alkinem wymagała intensywnej optymalizacji, której celem było zminimalizowanie powstawiania produktu ubocznego **Z**.



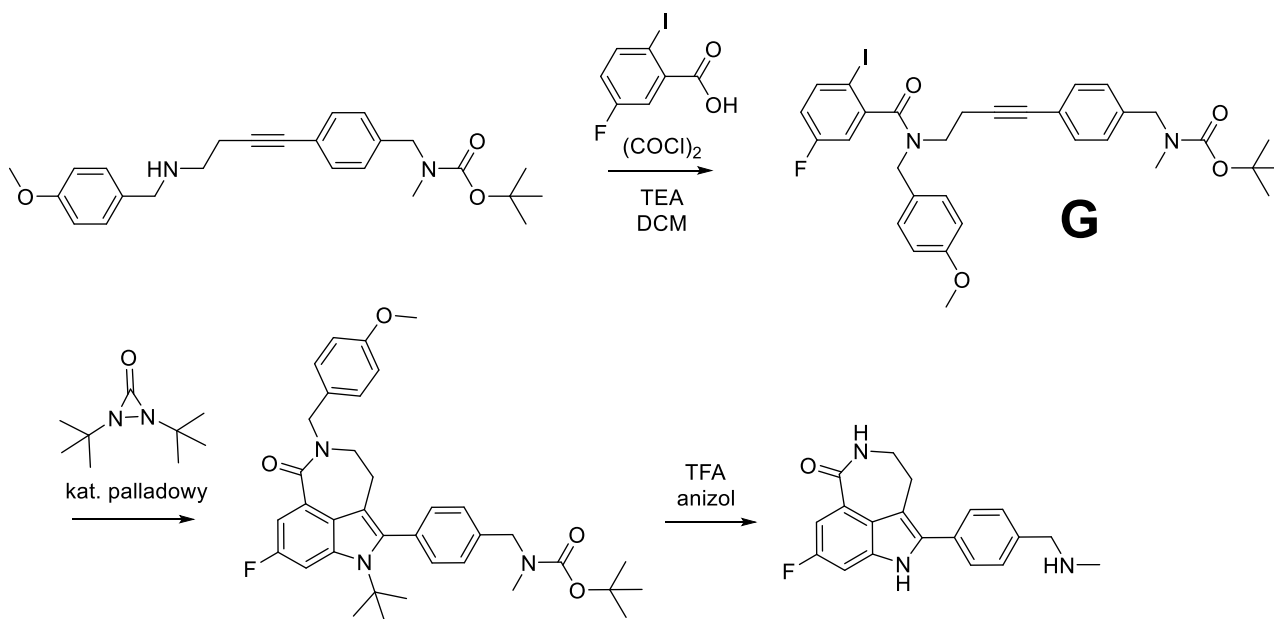
Schemat 2

Schemat 3 przedstawia wykorzystanie reakcji imino-Stettera do konstrukcji w pełni sfunkcjonalizowanego indolu. Również w tym podejściu, etap laktamizacji jest jednym z ostatnich kroków syntezy.



Schemat 3

Na schemacie 4 przedstawiono jedno z najnowszych podejść do syntezy Rucaparibu, w którym indol i laktam otrzymywane są w jednym etapie. Zastosowano kaskadową reakcję pomiędzy związkiem **G** a *N,N*-di-*tert*-butyldiazyrynonem, katalizowaną kompleksami palladu.



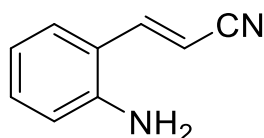
Schemat 4

### Informacje dodatkowe:

- Związek **X** ma wzór sumaryczny:  $C_{18}H_{15}FN_2O_2$  i nie jest chiralny.
- Związek **Y** ma masę molową  $615 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ponadto w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku w zakresie 2-4 ppm zaobserwować można następujące sygnały: 2,10 ppm (singlet, 3H), 2,73 (multiplet, 4H), 3,47 (multiplet, 4H), 3,66 (singlet, 4H).
- Związek **Z** ma masę molową  $404 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ponadto w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **Z** w zakresie 0-5 ppm zaobserwować można 3 ostre singlety o przesunięciach 3,27 ppm, 3,76 ppm i 4,67 ppm i intensywnościach względnych odpowiednio: 3:3:2. W  $^{13}\text{C}$  NMR związku **Z** zaobserwować można 10 sygnałów.

### Polecenia:

- a. (2 m.) Wyjaśnij jaki jest cel chlorowania nitroarenu na pierwszym etapie syntezy leku Rucaparibu wg metody przedstawionej na Schemacie 1?
- b. (19 m.) Narysuj struktury związków **A-C** (Schemat 1), **D-E** (Schemat 2), **F** (Schemat 3) oraz **X**, **Y** (Schemat 1) i **Z** (Schemat 2). (A, B, C–3×2 m, D–1 m, E–2 m, F–1 m, X–1 m, Y,Z–2×4 m)
- c. (8 m.) Na przykładzie syntezy indolu, ze związku przedstawionego poniżej i benzaldehydu, zaproponuj mechanizm reakcji imino-Stettera katalizowanej anionem cyjankowym (patrz: Schemat 3). Rysowanie mechanizmu zacznij od produktu kondensacji przedstawionej aminy z benzaldehydem (mechanizm kondensacji nie jest wymagany i nie będzie oceniany).



- d. (4 m.) Na schemacie związku **G** (patrz schemat 4) zaznacz **wszystkie atomy węgla**, które wchodzi w skład finalnego Rucaparibu. Używając numeracji podanej na Rys. 1 podpisz te atomy węgla w związku **G**, które stworzą „rdzeń” Rucaparibu.



## ETAP III

23.03.2024

### Rozwiązania zadań teoretycznych

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Stosując obliczenia analogiczne do przedstawionych w zadaniu:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{4} - \frac{[A]_0}{2} = -\frac{[A]_0}{4}$$
$$[A] = \frac{1}{2} \left( \frac{[A]_0}{2} + \frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{3}{8} [A]_0$$
$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{8} \right)} \left( -\frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{2}{3k}$$

b. Dokładny czas połowicznej przemiany dla reakcji I rzędu wynosi  $t_{1/2} = \ln(2)/k$ . Porównując te dwie wartości otrzymujemy:

$$\Delta x = \left| \frac{\ln(2)}{k} - \frac{2}{3k} \right| \approx (0,693 - 0,667)/k = 0,026/k$$
$$\delta = \frac{\left| \frac{\ln(2)}{k} - \frac{2}{3k} \right|}{\frac{\ln(2)}{k}} \cdot 100\% \approx \frac{0,026}{0,693} \times 100\% = 3,8\%$$

c. Analogicznie do podpunktu a.:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{5} - \frac{[A]_0}{2} = -\frac{3[A]_0}{10}$$
$$[A] = \frac{1}{2} \left( \frac{[A]_0}{2} + \frac{[A]_0}{5} \right) = \frac{7}{20} [A]_0$$
$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{7[A]_0}{20} \right)} \left( -\frac{3[A]_0}{10} \right) = \frac{6}{7k}$$

Dokładny czas takiej przemiany możemy obliczyć z wzoru:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

podstawiając odpowiednie wartości:

$$\frac{[A]_0}{5} = \frac{[A]_0}{2} \cdot e^{-kt}$$
$$\frac{1}{5} = \frac{1}{2} \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{2}{5} = e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{2}{5}\right) = -kt$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{2}{5}\right)}{-k} \approx 0,916/k$$

$$\delta = \frac{0,916 - 0,857}{0,916} \cdot 100\% = \mathbf{6,4\%}$$

Błąd oszacowania jest większy, ponieważ „uśredniamy” wartość z szerszego zakresu.

d. Zastosujmy dokładny wzór:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

gdzie  $[A] = 1/10 \cdot [A]_0$ . Podstawiając wyrażenie do wzoru otrzymujemy:

$$\frac{[A]_0}{10} = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{1}{10}\right) = -kt_{90}$$

$$t_{90} = \frac{\ln\left(\frac{1}{10}\right)}{-k} = \frac{\ln\left(\frac{1}{10}\right)}{-2,2 \cdot 10^{-5}} = 104663 \text{ s} = 29,1 \text{ h}$$

Zastosujmy teraz przybliżone oszacowanie:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{10} - \frac{[A]_0}{1} = -\frac{9[A]_0}{10}$$

$$[A] = \frac{1}{2} \left( [A]_0 + \frac{[A]_0}{10} \right) = \frac{11}{20} [A]_0$$

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{11[A]_0}{20} \right)} \left( -\frac{9[A]_0}{10} \right) = \frac{18}{11k} = \frac{18}{11 \cdot 2,2 \cdot 10^{-5}} = 74380 \text{ s} = 20,7 \text{ h}$$

Błąd względny wynosi:

$$\delta = \frac{29,1 - 20,7}{29,1} \cdot 100\% \approx \mathbf{28,8\%}$$

e. Dla reakcji II rzędu wyrażenie na  $t$  ma postać:

$$dt = -\frac{1}{k[A]^2} d[A]$$

Stosując analogiczne rozumowanie dla przejścia od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $1/2[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]^2} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{4} \right)^2} \left( -\frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{\mathbf{8}}{\mathbf{9k[A]_0}}$$

Dokładny czas tego przejścia wynosi:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Co oznacza, że błąd względny wynosi:

$$\delta = \frac{1 - 8/9}{1} \cdot 100\% \approx 11,1\%$$

Natomiast dla przejścia od stężenia  $1/2[A]_0$  do stężenia  $1/4[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k\left(\frac{3[A]_0}{8}\right)^2} \left(-\frac{[A]_0}{4}\right) = \frac{16}{9k[A]_0}$$

Dokładny czas tego przejścia wynosi:

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt & \frac{1}{[A]_0/4} &= \frac{1}{[A]_0/2} + kt \\ \frac{4}{[A]_0} &= \frac{2}{[A]_0} + kt \\ t &= \frac{2}{k[A]_0} \end{aligned}$$

A błąd względny:

$$\delta = \frac{2 - 16/9}{2} \cdot 100\% \approx 11,1\%$$

f. Czas przejścia od stężenia  $1/2^{n-1}[A]_0$  do stężenia  $1/2^n[A]_0$  dla  $n = 1$  został policzony w podpunkcie d.) i wynosi  $8/(9k[A]_0)$ , natomiast dla  $n = 2$  również został policzony i wynosi  $16/(9k[A]_0)$ . Oznacza to, że ogólny wzór na przybliżony czas przejścia można zapisać jako:

$$dt(n) = \frac{8 \cdot 2^{n-1}}{9k[A]_0}$$

g. Dla reakcji zerowego rzędu wyrażenie na  $t$  ma postać:

$$dt = -\frac{1}{k} d[A]$$

Stosując analogiczne rozumowanie dla przejścia od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $1/2[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k} d[A] = -\frac{1}{k} \left(-\frac{[A]_0}{2}\right) = \frac{[A]_0}{2k}$$

Powyższy wzór jest identyczny z dokładnym wzorem na  $dt$  dla reakcji zerowego rzędu, czyli błąd jest równy 0.

Rozważając przejście np. od stężenia  $1/2[A]_0$  do stężenia  $1/4[A]_0$  dla reakcji zerowego rzędu otrzymujemy analogicznie:

$$dt = -\frac{1}{k} d[A] = -\frac{1}{k} \left(-\frac{[A]_0}{4}\right) = \frac{[A]_0}{4k}$$

To oznacza, że ogólny wzór można zapisać jako:

$$dt(n) = \frac{[A]_0}{2^n k}$$

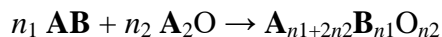


**Punktacja:**

<i>a.</i> Za podanie poprawnych obliczeń.	1 – 0 m.
<i>b.</i> Za podanie poprawnych obliczeń.	1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne oszacowanie czasu Za poprawne obliczenie błędu względnego. Za poprawną odpowiedź na pytanie. Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne obliczenia dokładnego czasu. Za poprawne obliczenia przybliżonego czasu. Za poprawne obliczenia błędu względnego.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne obliczenia dla pierwszego przejścia. Za poprawne obliczenia dla drugiego przejścia. Za poprawne obliczenia błędu względnego.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za podanie poprawnego wzoru.	1 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne oszacowanie czasu. Za poprawne obliczenia błędu względnego. Za podanie poprawnego wzoru.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>18 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Sól **C** ma stechiometrię 1:1 (**AB**), ponieważ krystalizuje w typie strukturalnym chlorku cezu. Identyfikację pierwiastków **A** i **B** należy oprzeć o dane dotyczące reakcji soli **C** ze tlenkiem  $A_2O$ :



Możemy zapisać następującą proporcję:

$$\begin{array}{ccc} n_1 & : & n_2 \\ \frac{0,601 \text{ g}}{M_A + M_B} & : & \frac{0,513 \text{ g}}{2M_A + 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{array}$$

Na jej podstawie układamy równanie:  $n_1 \cdot \frac{0,513 \text{ g}}{2M_A + 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = n_2 \cdot \frac{0,601 \text{ g}}{M_A + M_B}$ , które możemy przekształcić tak, żeby wyrazić masę molową metalu szlachetnego **B** w funkcji masy molowej metalu alkalicznego **A** i stosunku stechiometrycznego reagentów  $n_1/n_2$ :

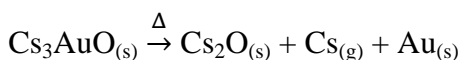
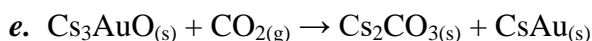
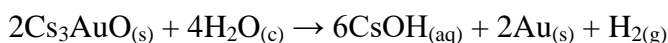
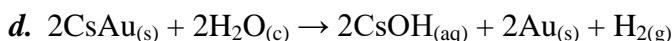
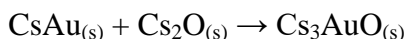
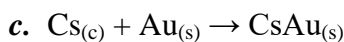
$$M_B = M_A \left( 2,3431 \frac{n_2}{n_1} - 1 \right) + 18,745 \frac{n_2}{n_1}$$

Następnie trzeba sprawdzić, przy jakiej masie molowej metalu alkalicznego **A** i potencjalnych stosunkach molowych reagentów 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3, 4:1 i 5:1 otrzymujemy masę molową jakiegoś metalu szlachetnego **B**. Po wykonaniu obliczeń okazuje się, że tylko dwie kombinacje dają sensowny wynik matematycznie: Cs, Au i stosunek molowy 1:1 oraz Na, Pt i stosunek molowy 2:1. Druga kombinacja nie spełnia warunku chemicznej sensowności, ponieważ jonowy związek Na i Pt, w którym platyna miałaby całkowicie zapelnione podpowłoki 5*d* i 6*s* musiałby mieć stechiometrię 2:1  $Na_2Pt$  i nie mógłby krystalizować w typie strukturalnym chlorku cezu. Stąd pierwiastki **A** i **B** to odpowiednio Cs i Au.

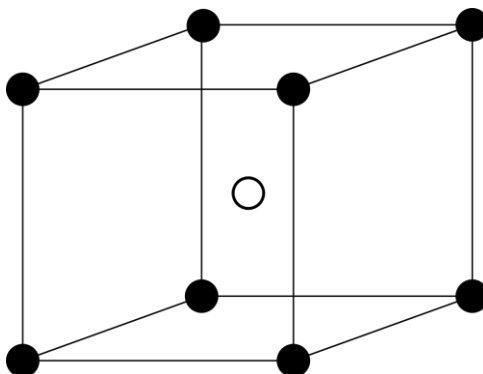
<b>A</b>	Cs
<b>B</b>	Au

b. Z obliczeń w poprzednim punkcie wynika, że związek **C** jest złotkiem cezu, a substancja **D** to mieszaną tleno-złotek cezu. Związki te zbudowane są z następujących jonów:

<b>C</b>	CsAu	$Cs^+, Au^-$
<b>D</b>	$Cs_3AuO$	$Cs^+, Au^-, O^{2-}$



f. Komórka elementarna:



g. Aniony złotkowe są trwałe ze względu na efekt relatywistyczny powodujący znaczne obniżenie energii orbitali 6s.

h. Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  w rodzinach płaszczyzn sieciowych dających refleksy przy zadanym kącie  $\theta$ , gdy długość fali promieniowania rentgenowskiego wynosi  $\lambda$ , liczymy ze wzoru Wulfa-Braggów  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ .

Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać:  $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ , gdzie  $a$  oznacza parametr komórki elementarnej.

Lp.	$2\theta$ / deg	$d_{hkl}$ / Å	$1/d_{hkl}^2$ / 1/Å <sup>2</sup>	(*)	(**)	$h^2 + k^2 + l^2$	$hkl$	$a$ / Å
1	7,698	2,4908	0,16118	1,00	3,00	3	111	4,3142
2	8,891	2,1571	0,21491	1,33	4,00	4	200	4,3142
3	12,587	1,5252	0,42985	2,67	8,00	8	220	4,3141
4	14,771	1,3007	0,59107	3,67	11,00	11	311	4,3140
5	15,432	1,2453	0,64482	4,00	12,00	12	222	4,3139
6	17,837	1,0785	0,85972	5,33	16,00	16	400	4,3140

Z powyższego równania kwadratowego wynika, że odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych mają się do siebie jak pewne liczby naturalne. Dlatego w kolumnie oznaczonej (\*) wpisujemy wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez wartość najmniejszą z nich 0,16118. Widzimy, że w większości przypadków otrzymane ilorazy dalekie są od liczb naturalnych. Dlatego w kolumnie oznaczonej (\*\*) dzielimy odwrotności odległości międzypłaszczyznowych przez  $0,16118 / 3 = 0,053727$ . Okazuje się, że w kolejnych wierszach otrzymujemy liczby zbliżonych do liczb naturalnych. W kolejnej kolumnie zaokrąglamy te liczby do najbliższych liczb naturalnych, które są równe sumie kwadratów wskaźników Millera zaobserwowanych refleksów. Na tej podstawie w kolejnej kolumnie dedukujemy wartości wskaźników Millera. W kolejnej kolumnie liczymy stałą sieciową i na koniec ją uśredniamy, otrzymując wartość  $a = 4,314$  Å.

Zaobserwowane zostały jedynie refleksy, których wszystkie wskaźniki Millera są liczbami parzystymi lub wszystkie liczbami nieparzystymi, co wskazuje na to, że otrzymany związek krystalizuje w sieci ściennie centrowanej – sieć Bravais'go typu  $F$ .

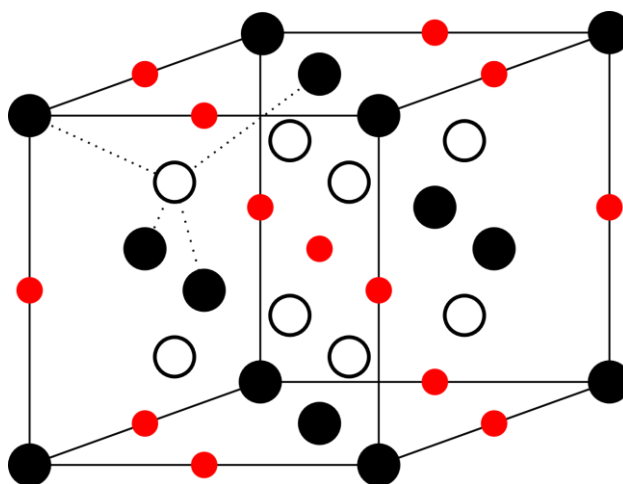
- i. Gęstość kryształów można obliczyć ze wzoru:  $\rho = \frac{ZM}{N_A V}$ , gdzie  $M$  oznacza masę molową związku,  $Z$  liczbę jednostek o danym wzorze sumarycznym znajdujących się w jednej komórce elementarnej albo liczbę moli związku znajdującą się w jednym molu komórek elementarnych,  $V$  objętość komórki elementarnej, a  $N_A$  stałą Avogadra. Na podstawie informacji podanych w zadaniu i obliczonej wartości parametru sieciowego  $a$  możemy zapisać równanie:

$$4,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \cdot (2M_E + M_F)}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,314 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}$$

Po przekształceniu otrzymujemy relację łączącą masy molowe pierwiastków **E** i **F**:  $M_F = 49,92 - 2M_E$ . Przeprowadzając analizę wartości mas molowych litowców i helowców, dochodzimy do wniosku, że metalem **E** jest sód, a gazem **F** jest hel.

- j. Wzór związku **G** to  $\text{Na}_2\text{He}$ . Z danych podanych w zadaniu wynika, że jest on zbudowany z atomów helu, kationów sodu  $\text{Na}^+$  i par elektronowych niezwiązanych z żadnym jądrem atomowym  $e_2^{2-}$ .

- k. Komórka elementarna:



Białe, czarne i czerwone kulki oznaczają odpowiednio kationy  $\text{Na}^+$ , atomy He i pary elektronowe  $e_2^{2-}$ . Jest to struktura typu fluorytu, w której atomy helu tworzą regularną strukturę najgęstsze upakowania kul, kationy sodowe zajmują wszystkie luki tetraedryczne, zaś pary elektronowe luki oktaedryczne.

### Punktacja:

<b>a.</b> Za poprawną identyfikację pierwiastków <b>A</b> i <b>B</b> . Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 4 – 2 – 0 m.
<b>b.</b> Za poprawne wzory sumaryczne związków <b>C</b> i <b>D</b> . Za poprawną identyfikację jonów.	2 – 1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m.
<b>c.</b> Za poprawne równania w formie cząsteczkowej z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2×(1 – 0) m.
<b>d.</b> Za poprawne równania w formie cząsteczkowej z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2×(1 – 0,5 – 0) m.
<b>e.</b> Za poprawne równania w formie cząsteczkowej z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2×(1 – 0,5 – 0) m.
<b>f.</b> Za poprawny i estetyczny szkic komórki elementarnej.	2 – 1 – 0 m.

<b>g.</b> Za poprawne wyjaśnienie.	1 – 0 m.
<b>h.</b> Za poprawne obliczenie $d_{\text{hkl}}$ . Za poprawne obliczenie $1/d_{\text{hkl}}$ . Za poprawne określenie wskaźników Millera refleksów. Za poprawne określenie typu sieci Bravais'go. Za poprawne określenie parametru komórki elementarnej $a$ .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>i.</b> Za poprawną identyfikację pierwiastków <b>E</b> i <b>F</b> . Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<b>j.</b> Za poprawne wskazanie jonów $\text{Na}^+$ i atomów He.	$2 \times (1 - 0)$ m.
<b>k.</b> Za poprawny i estetyczny szkic komórki elementarnej związku <b>G</b> z poprawnym zaznaczeniem położenia poszczególnych drobin.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>39 m.</b>

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

**a.**

$$LO = \frac{10\%}{100\%} \cdot LO_{\text{etanol}} + \frac{(100\% - 10\% - y)}{100\%} \cdot LO_{\text{izooktan}} + \frac{y}{100\%} \cdot LO_{\text{heptan}}$$

gdzie  $y$  – % obj. heptanu w benzynie

Otrzymujemy % obj. składników benzyny:

**%izooktan: 84,14%; %heptan: 5,86%**

**b.** Samochód pokona trasę 100 km w czasie ( $v = \frac{s}{t}$ ) równym:  $t = \frac{100 \text{ km}}{80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}} = 1,25 \text{ h} = 75 \text{ min}$ .

Silnik pracuje na obrotach  $2000 \text{ obr min}^{-1}$ , czyli w tym czasie wykona:

$$2000 \text{ obr min}^{-1} \cdot 75 \text{ min} = 150\,000 \text{ obrotów wału.}$$

Do wału podłączone są 4 tłoki. Jedno spalanie mieszanki w 1 cylindrze dokonuje się przy 2 obrotach wału, więc liczba aktów spalania benzyny w 4 cylindrach jest równa:

$$n = \frac{150\,000 \text{ obr} \cdot 4 \text{ (cylindry)}}{2} = 300\,000.$$

Podczas pojedynczego spalania (w jednym pełnym cyklu, w jednym cylindrze) zużywane jest więc:

300 000	-	6,6 litra
1	-	$x$

$x = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$  benzyny w stanie ciekłym

**c.**  $V_{\text{benzyna}} = V_{\text{etanol}} + V_{\text{izooktan}} + V_{\text{heptan}}$

$$n_{\text{etanol}} = \frac{m_{\text{etanol}}}{M_{\text{etanol}}} = \frac{0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,1 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{46,068 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,768 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{izooktan}} = \frac{m_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,8414 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{114,224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 11,004 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{heptan}} = \frac{m_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,0586 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{100,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,890 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

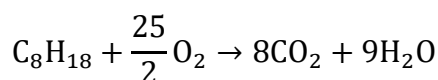
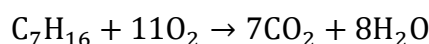
$$n_{\text{benzyna}} = n_{\text{etanol}} + n_{\text{izooktan}} + n_{\text{heptan}} = 15,662 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Entalpia tworzenia wody w stanie gazowym jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{tw}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) &= \Delta H_{\text{tw}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{c})) + \Delta H_{\text{p.f.}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{c} \rightarrow \text{g})) = (-285,3 + 43,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

zatem dla procesu opisywanego równaniem:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ :

$$\Delta H_{\text{tw}}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) = \frac{1}{2} [\Delta H_{\text{sp}}^{\circ}(\text{etanol}(\text{g})) + \Delta H_{\text{tw}}^{\circ}(\text{etanol}(\text{g})) - 3 \cdot \Delta H_{\text{tw}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] = \frac{1}{2} [-1278,4 - 234 + 3 \cdot 241,8] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = 7\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 8\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g})}^{\text{tw}} - 8\Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = 8\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 9\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})}^{\text{tw}} - \frac{25}{2}\Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 7 \cdot (-393,5) + 8 \cdot (-241,8) - (-224,1) - 11 \cdot 0 = -4501,1$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 8 \cdot (-393,5) + 9 \cdot (-241,8) - (-187,8) - \frac{25}{2} \cdot 0 = -5100,1$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{benzyny}} (\text{kJ}) = n_{\text{etanol}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{etanol}} + n_{\text{izooktan}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} + n_{\text{heptan}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sp}}^{\text{benzyny}} (\text{kJ}) &= \\ &= 3,768 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-1278,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 11,214 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-5100,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &+ 0,874 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-4501,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong -0,659 \end{aligned}$$

d. Objętość gazów w cylindrze, w punkcie 1 jest równa:

1 mol	-	24,8 dm <sup>3</sup>
<i>n</i>	-	0,35 dm <sup>3</sup>

$$n = 0,014 \text{ mola}$$

$c_p - c_v = R$ , więc:  $c_v = \frac{5}{2}R = 20,785 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Dla przemiany adiabatycznej:

$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$$

$$p_1 V_1 V_1^{\kappa-1} = p_2 V_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$nRT_1 V_1^{\kappa-1} = nRT_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} \text{ stąd: } T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = 298,15 \text{ K} \cdot \left(\frac{8}{1}\right)^{1,4-1} = 684,97 \text{ K} (411,82 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} (W = 0) = n \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2) = 0,014 \text{ mola} \cdot 20,785 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (T_3 - 684,97 \text{ K}) = 330 \text{ J}$$

$$T_3 = 1\,819,03 \text{ K} (1\,545,88 \text{ }^\circ\text{C})$$

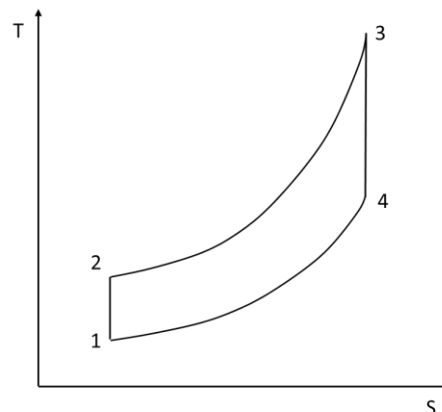
w punkcie 3:

$$pV = nRT \text{ stąd: } p = \frac{0,014 \text{ mola} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1\,819,03 \text{ K}}{0,04375 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4\,839 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 48,39 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{48,4 \text{ bar}}$$

e. Wykres  $T$ - $S$  dla cyklu Otta

$$(T_3 = T_4 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}; T_4 = 1819,03 \text{ K} : \left(\frac{8}{1}\right)^{1,4-1} =$$

791,78 K (518,63 °C)). Wartości temperatury dla pozostałych punktów zostały policzone w pkt. d lub podane w treści zadania.



f. Wiadomo, że dla przemian adiabatycznych:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} \text{ oraz } T_3 = T_4 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}.$$

Sprawność cieplną silnika można zapisać jako:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{pobrane}}} = \frac{Q_{\text{pobrane}} - Q_{\text{oddane}}}{Q_{\text{pobrane}}} = 1 - \frac{Q_{\text{oddane}}}{Q_{\text{pobrane}}}$$

$$\eta = 1 - \frac{nc_v(T_4 - T_1)}{nc_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} - T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:  $\eta = 1 - \left(\frac{1}{8}\right)^{0,4} \cong 0,56$

### **Punktacja:**

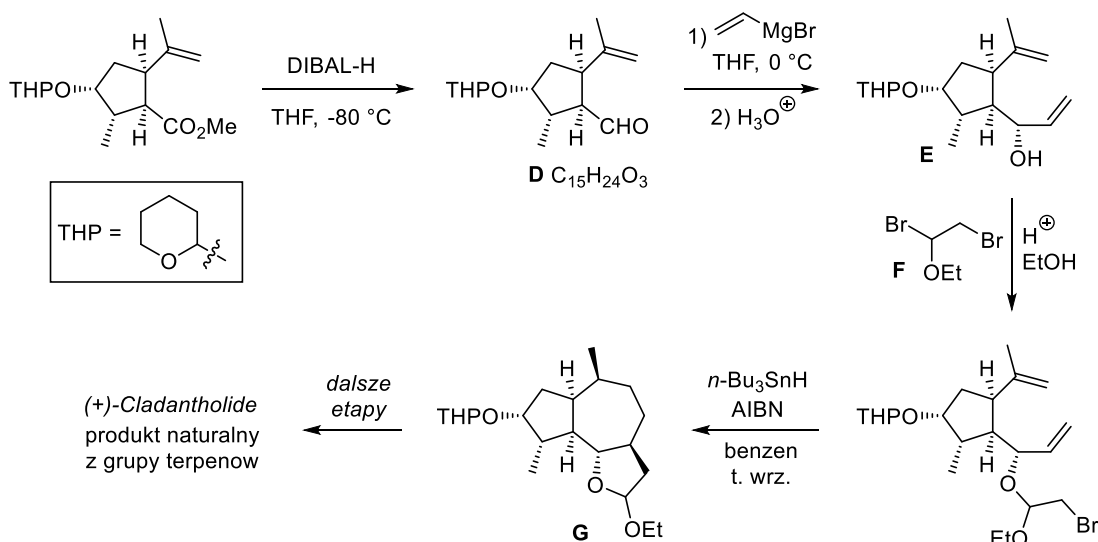
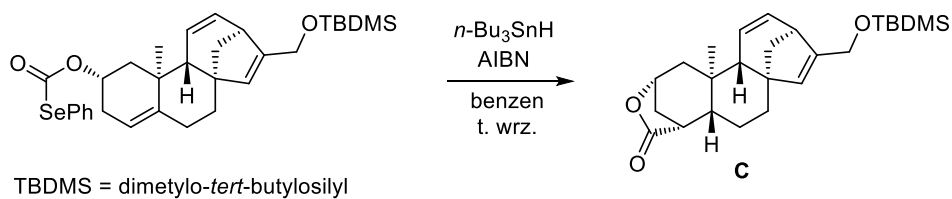
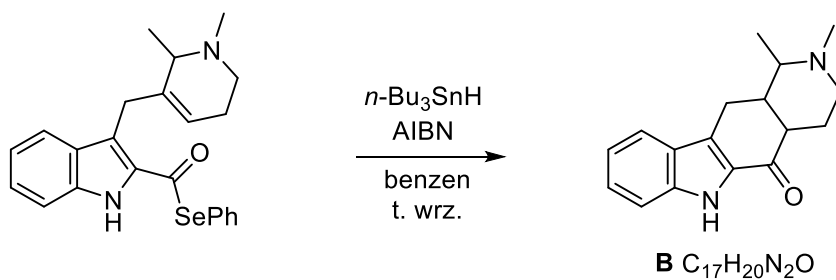
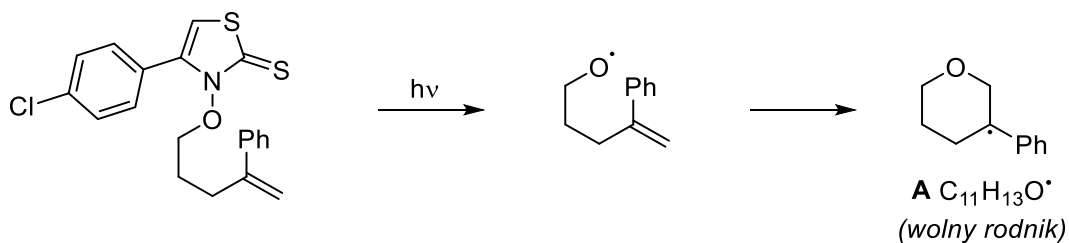
a. Za poprawne policzenie LO.	1 m.
b. Za poprawne obliczenie objętości benzyny.	2 -1 -0 m.
c. Za poprawne obliczenie wartości ciepła spalania benzyny.	3 -2 -1 -0 m.
d. Za poprawne obliczenie ciśnienia.	3 -2 -1 -0 m.
e. Za poprawne narysowanie wykresu $T$ - $S$ .	4 -3 -2 -1 -0 m.
f. Za podanie wyprowadzenie wzoru na wydajność.	3 -2 -1 -0 m.
Za poprawne policzenie wartości wydajności.	1 -0 m.
<b>RAZEM</b>	<b>17 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.

Czynnik elektronowy (tworzenie trwalszego rodnika) oraz czynnik steryczny (przyłączenie do mniej zatłoczonego atomu wiązania podwójnego).

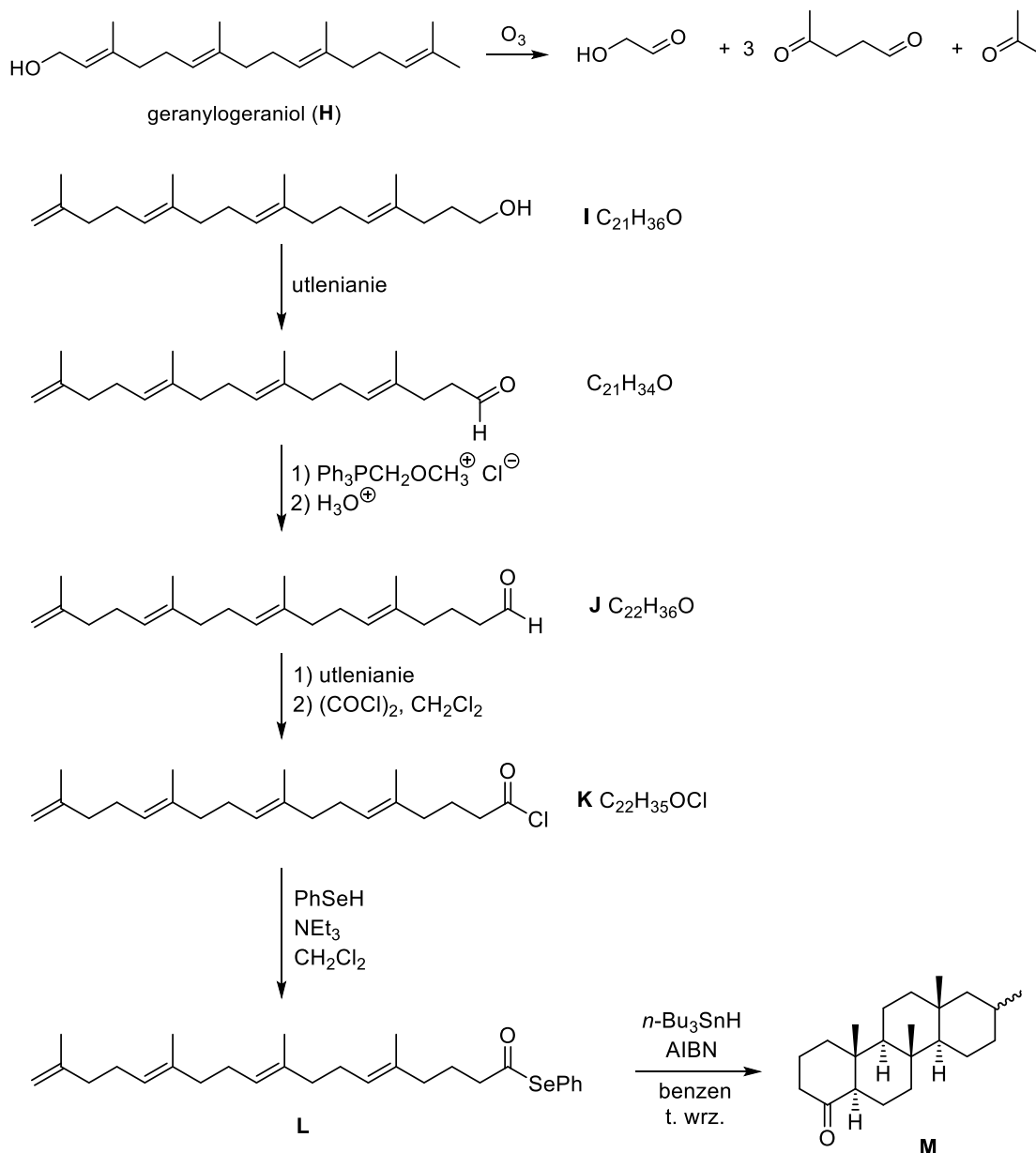
b.



c. Odpowiedź (II)



d.



**Punktacja:**

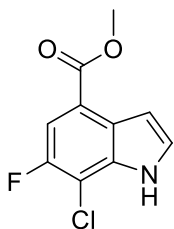
a. Za poprawne podanie czynników wpływających na regioselektywność.	2×2 m.
b. Za poprawnie narysowanie struktur związków: A, D, E B, G, C	3×1 m. 3 × 2 m.
c. Za poprawną odpowiedź.	2 m.
d. Za poprawnie narysowanie struktur związków: I, J, K, L H M	4×1 m. 2 m. 4 m.
<b>RAZEM</b>	<b>25 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

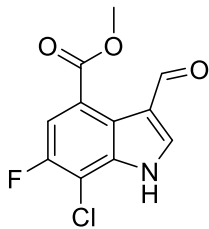
a.

Wprowadzenie chloru ma na celu zablokowanie odpowiedniej pozycji pierścienia i zapewnienie regioselektywności etapu syntezy indolu. Chlor pełni tu zasadniczo funkcję grupy ochronnej.

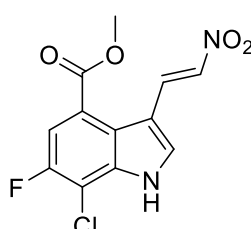
b.



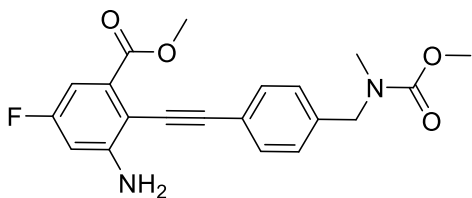
**A**



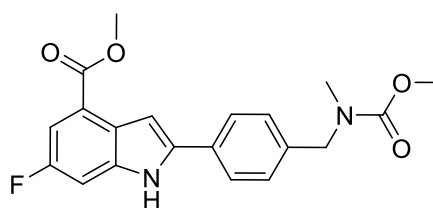
**B**



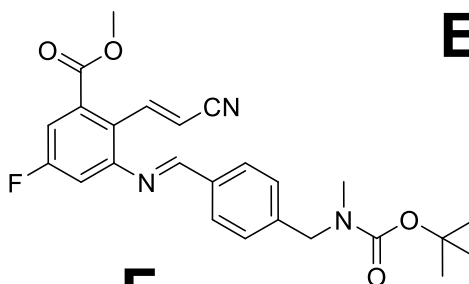
**C**



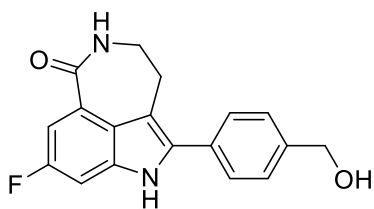
**D**



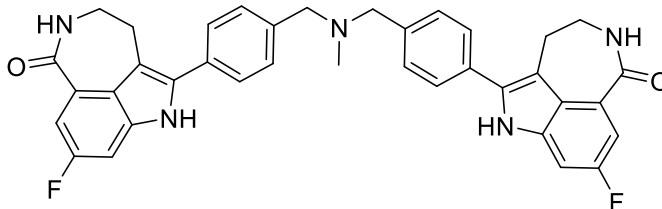
**E**



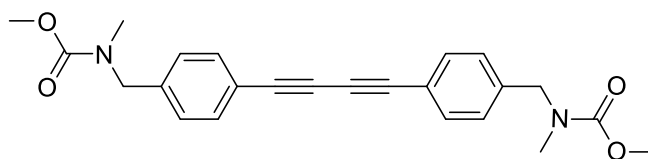
**F**



**X**

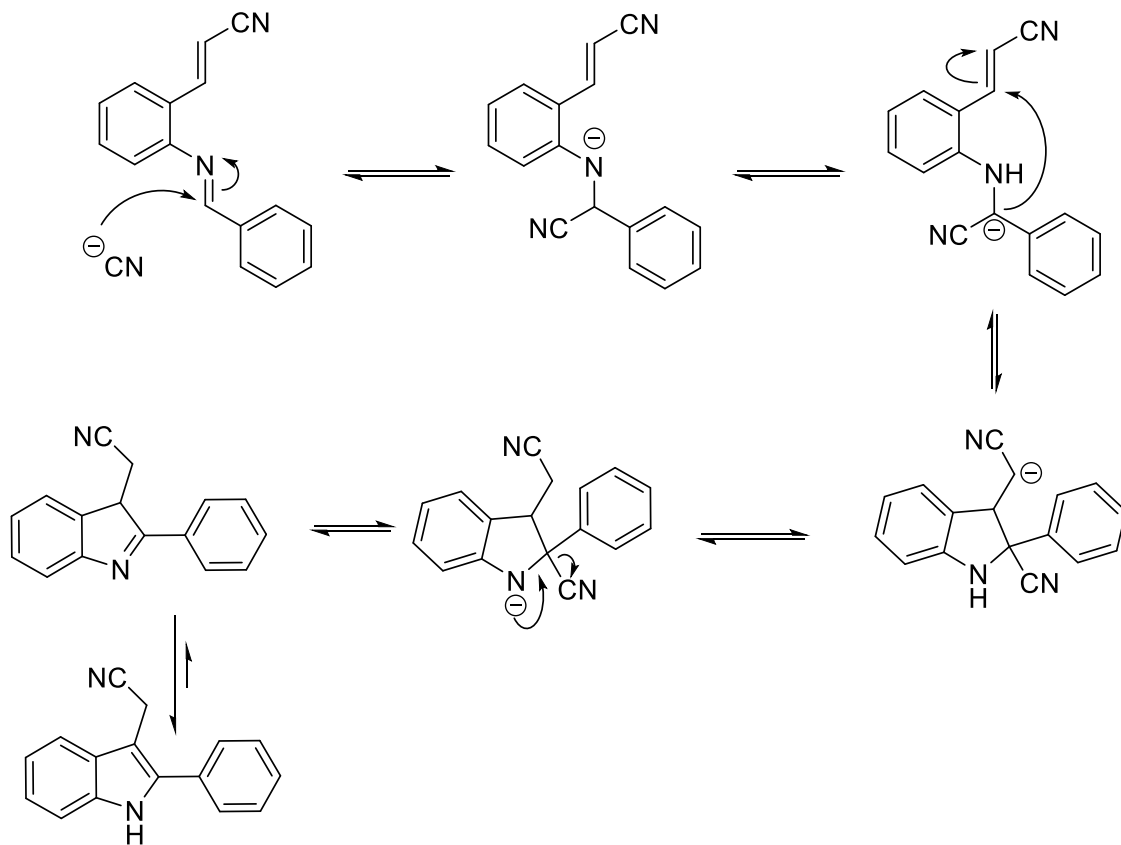


**Y**

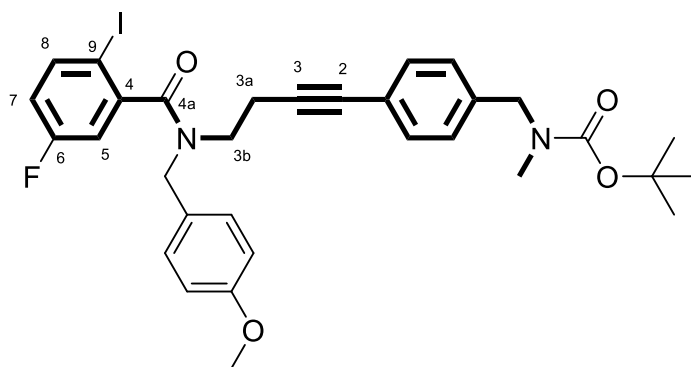


**Z**

c. Mechanizm reakcji imino-Stettera



d.



**Punktacja:**

a. Za poprawne wytłumaczenie.	2 m.
b. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>A, B, C i E</b> . Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>D, F i X</b> . Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>Y i Z</b> .	4×2 m. 3×1 m. 2×4 m.
c. Za podanie poprawnego mechanizm reakcji imino-Stettera.	8 m.
d. Za poprawne zaznaczenie na schemacie <b>wszystkich atomów węgla</b> , które wchodzą w skład finalnego Rucaparibu. Za poprawną numerację atomów węgla.	2 m. 2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>33 m.</b>