

ZADANIA TEORETYCZNE



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

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Ogólne regulacje

- Ten zestaw zadań teoretycznych zawiera 65 stron.
- Możesz rozpocząć pracę natychmiast po wydaniu polecenia “Start”
- Masz 5 godzin na rozwiązanie zadań.
- Wszystkie wyniki i odpowiedzi muszą być w czytelny i jasny sposób napisane długopisem w odpowiednich obszarach arkusza. Odpowiedzi napisane poza tymi wyznaczonymi polami nie będą oceniane.
- Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj odwrotnej strony zestawu zadań. Pamiętaj, że nic, co znajduje się poza obszarami przeznaczonymi na udzielanie odpowiedzi, nie będzie oceniane.
- Używaj wyłącznie dostarczonego długopisu i kalkulatora.
- Oficjalna, anglojęzyczna wersja zestawu zadań jest dostępna na żądanie i służy jedynie wyjaśnieniu wątpliwości
- Dotyczy pytań z odpowiedziami do wyboru: jeśli chcesz zmienić swoją odpowiedź, wypełnij całkowicie kwadracik odpowiedzi i narysuj obok nowy pusty kwadracik.
- Osoba nadzorująca zawody poinformuje, że pozostało 30 minut do wydania polecenia Stop.
- Musisz zakończyć pracę natychmiast po wydaniu polecenia Stop. Kontynuowanie pracy przez $\frac{1}{2}$ minuty lub dłużej doprowadzi do unieważnienia całej części teoretycznej (zero punktów).
- Po wydaniu polecenia Stop włóż zestaw zadań z Twoimi odpowiedziami z powrotem do koperty i pozostań na swoim miejscu. Osoba nadzorująca zawody przyjdzie, aby zamknąć kopertę w Twojej obecności i następnie ją zabrać.

POWODZENIA!

Spis treści

Na teoretyczną część zawodów składa się 9 niezależnych, wymienionych niżej zadań. Ich względna waga pokazana jest w nawiasach..

Zadanie T1: Nieskończona studnia potencjału i butadien	(6%)	p. 8
Zadanie T2: Produkcja wodoru przez rozkład wody	(7%)	p. 13
Zadanie T3: O chlorku srebra	(5%)	p. 19
Zadanie T4: Od prochu dymnego do odkrycia jodu	(7%)	p. 24
Zadanie T5: Kompleksy jako podstawa budowy nanomaszyn	(8%)	p. 30
Zadanie T6: Charakterystyka blokowego kopolimeru	(8%)	p. 39
Zadanie T7: Ruch pierścienia w [2]katenanie	(6%)	p. 49
Zadanie T8: Identyfikacja i synteza inozytoli	(6%)	p. 55
Zadanie T9: Synteza lewobupiwakainy	(7%)	p. 61

Stałe fizyczne i równania

W niniejszych zadaniach teoretycznych przyjmuje się, że aktywności wszystkich form w roztworach wodnych są dobrze przybliżane przez stężenia w mol L⁻¹. Dla dalszego uproszczenia wzorów i wyrażeń pomija się w nich standardowe stężenie c° = 1 mol L⁻¹.

Stała Avogadra:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Uniwersalna stała gazowa:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standardowe ciśnienie:

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

Atmosferyczne ciśnienie:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero skali Celsjusza:

$$273.15 \text{ K}$$

Stała Faradaya:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Wat:

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

Kilowatogodzina:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Stała Plancka:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Prędkość światła w próżni:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Ładunek elementarny:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektronowolt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Moc elektryczna:

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

Sprawność energetyczna:

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

Relacja Plancka-Einsteina:

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

Równanie stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna):

$$G = H - TS$$

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

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

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

Iloraz reakcji Q dla reakcji

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

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

Równanie Hendersona–Hasselbalcha:

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

Równanie Nernsta–Petersona:

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

gdzie Q jest ilorazem reakcji dla
połówkowej reakcji redukcji

$$\text{dla } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Prawo Beera–Lamberta:

$$A = \epsilon lc$$

Równania kinetyczne w postaci
całkowej:

- Zerowego rzędu:

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

- pierwszego rzędu:

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

- drugiego rzędu:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Czas połówkowy dla procesu
pierwszego rzędu:

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

Liczbowo średnia masa molowa M_n :

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

Średnia masa molowa M_w :

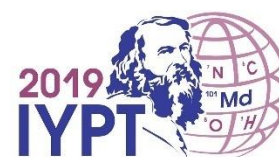
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Wskaźnik polidispersyjności I_p :

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

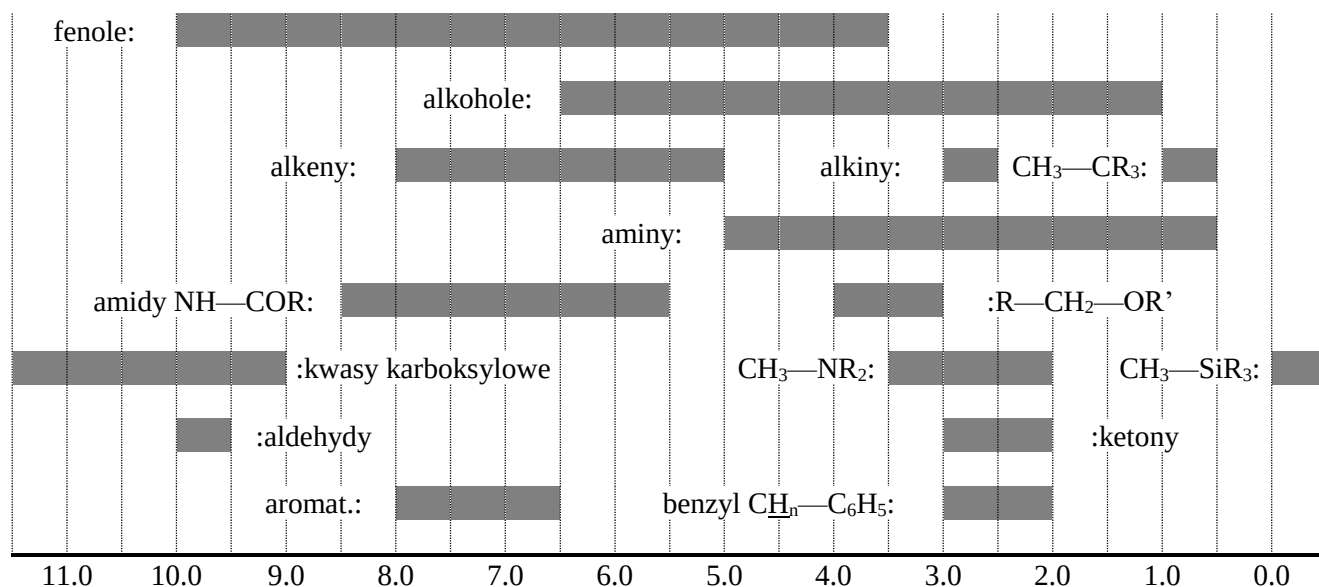
Periodic table

1																										18
1 H 1.008		2														13					14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01														5 B 10.81		6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18				
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95							
19 K 39.10		20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80								
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3								
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -								
87 Fr -		88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -								
				57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0								
				89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -								



¹H NMR

Przesunięcia chemiczne wodoru (w ppm / TMS)



H-H Stałe sprzężenia H-H (w Hz)

Typ wodoru	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 dla swobodnej rotacji: 6-8 ax-ax (cycloheksan): 8-12 ax-eq lub eq-eq (cycloheksan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	Dla swobodnej rotacji: < 0.1 W innym przypadku (sztywność): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = ekwatorialny, ax = aksjalny

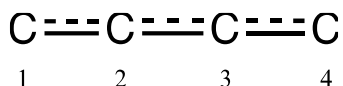
Tabela spektroskopii IR

Typ drgania	σ (cm ⁻¹)	Intensywność
alkohol O—H (rozciągające)	3600-3200	silne
kwasy karboksylowe O—H (rozciągające)	3600-2500	silne
N—H (rozciągające)	3500-3350	silne
$\equiv$ C—H (rozciągające)	3300	silne
=C—H (rozciągające)	3100-3000	słabe
C—H (rozciągające)	2950-2840	słabe
—(CO)—H (rozciągające)	2900-2800	słabe
C $\equiv$ N (rozciągające)	2250	silne
C $\equiv$ C (rozciągające)	2260-2100	zmienne
aldehid C=O (rozciągające)	1740-1720	silne
bezwodnik C=O (rozciągające)	1840-1800; 1780-1740	słabe; silne
ester C=O (rozciągające)	1750-1720	silne
keton C=O (rozciągające)	1745-1715	silne
amid C=O (rozciągające)	1700-1500	silne
alken C=C (rozciągające)	1680-1600	słabe
aromatyczne C=C (rozciągające)	1600-1400	słabe
CH ₂ (zginające)	1480-1440	pośrednie
CH ₃ (zginające)	1465-1440; 1390-1365	pośrednie
C—O—C (rozciągające)	1250-1050	silne
C—OH (rozciągające)	1200-1020	silne
NO ₂ (rozciągające)	1600-1500; 1400-1300	silne

Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Suma
T1	Punkty	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Ocena												

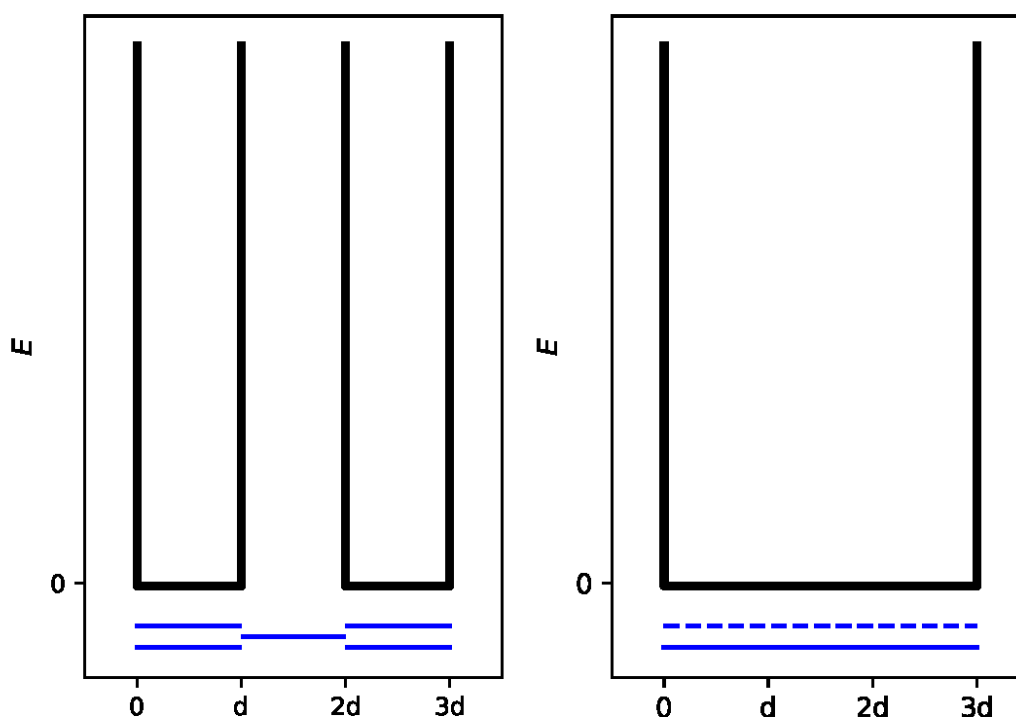
Zadanie T1: Nieskończona studnia potencjału i butadien

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



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

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



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

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

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

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

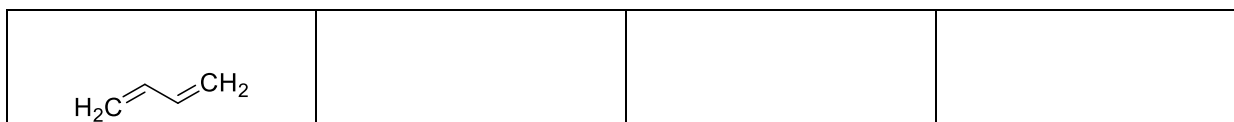
Energia rezonansu (sprzężenia) oznacza całkowitą energię rozważanego tu układu π -elektronowego, od której odejmuje się sumę energii cząsteczek etylenu, zawierających tę samą liczbę elektronów.

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

$$\Delta E_c =$$

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

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



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

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

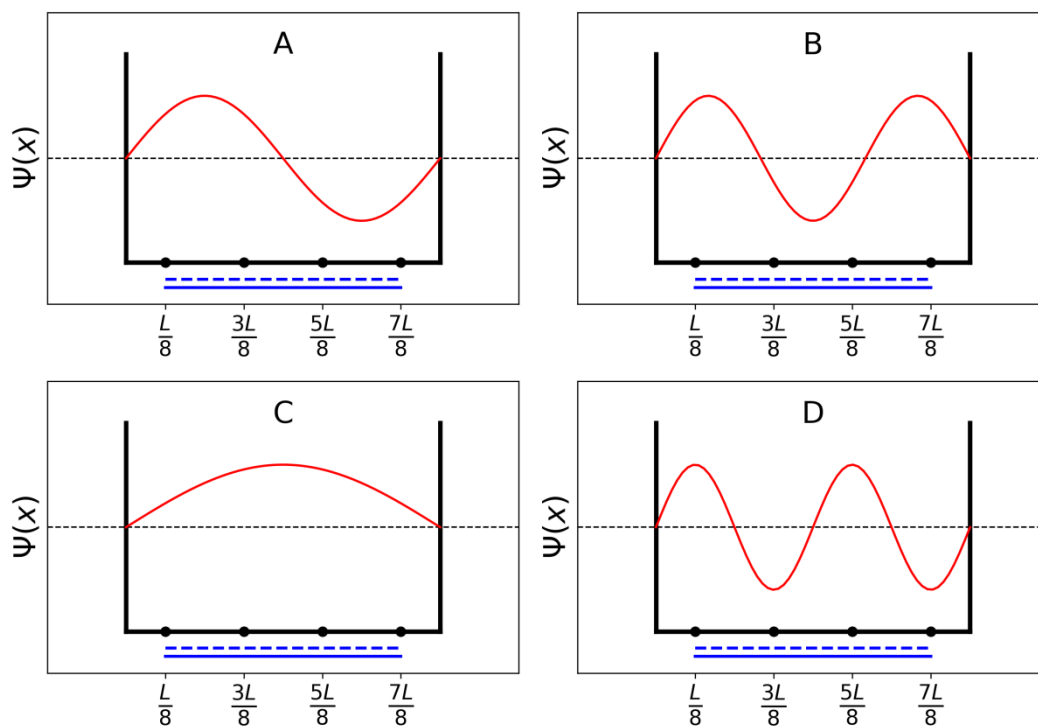
Dla każdego poziomu energetycznego o liczbie n , odpowiadająca mu funkcja falowa elektronu π ma postać:

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

Gęstość elektronowa π dla układu N elektronów π wynosi:

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

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



6. **Uzereguj** energie odpowiadające tym czterem funkcjom falowym π (E_A , E_B , E_C i E_D).

<
<
<

7. **Oznacz** etykietami (A, B, C lub D) orbitale, które są wypełnione elektronami w butadienie.

8. W ramach modelu 3, **podaj** wartości funkcji falowych π , ψ_n dla obsadzonych poziomów energetycznych, w położeniach 0, $L/4$ oraz $L/2$, dla $n = 1$ i $n = 2$, w funkcji L .

$\psi_1(0) =$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

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

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

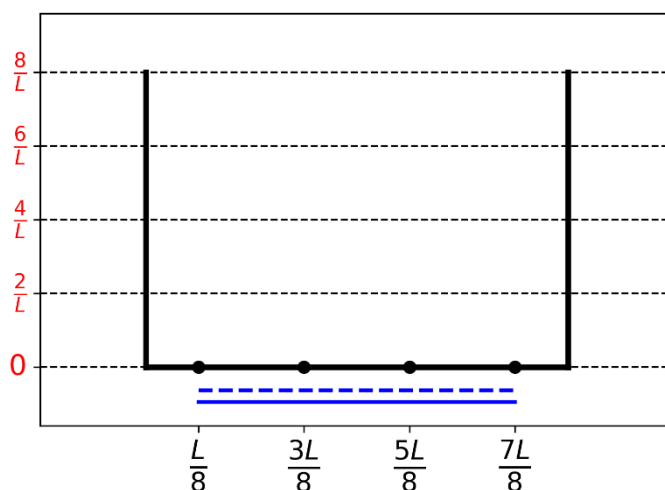
9. W ramach modelu 3, **podaj** wartości gęstości elektronowej π w położeniach 0, $L/4$ i $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

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



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

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

Zadanie T2	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Suma
T2	Punkty	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Ocena											

Zadanie T2: Produkcja wodoru przez rozkład wody

Dane są:

Związek	H ₂ (g)	H ₂ O(c)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

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

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

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

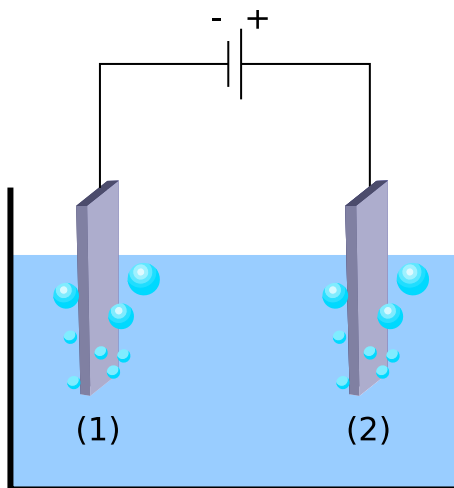
Obliczenia:

Reakcja korzystna termodynamicznie?

☐ Tak

☐ Nie

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



Rys. 1 – Elektrochemiczne ogniwo elektrolityczne do rozkładu wody.

3. **Napisz** uzgodnione, wypadkowe elektrochemiczne reakcje półwkowe zachodzące na każdej z elektrod.

Na elektrodzie (1):

Na elektrodzie (2):

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

Obliczenie:

☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

gdzie

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

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

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

Anoda	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

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

5. **Podaj** wyrażenie na sprawność energetyczną urządzenia η_{elec} (ułamek mocy zużywanej na rozkład wody) jako funkcji ΔE_{th} i $\Delta E_{\min}$. Przyjmując identyczną wartość prądu I , **oblicz** sprawność energetyczną elektrolizy wody dla Pt jako katody i Fe₂O₃ jako anody. **Podaj** najbardziej wydajną anodę.

$\eta_{\text{elec}} =$

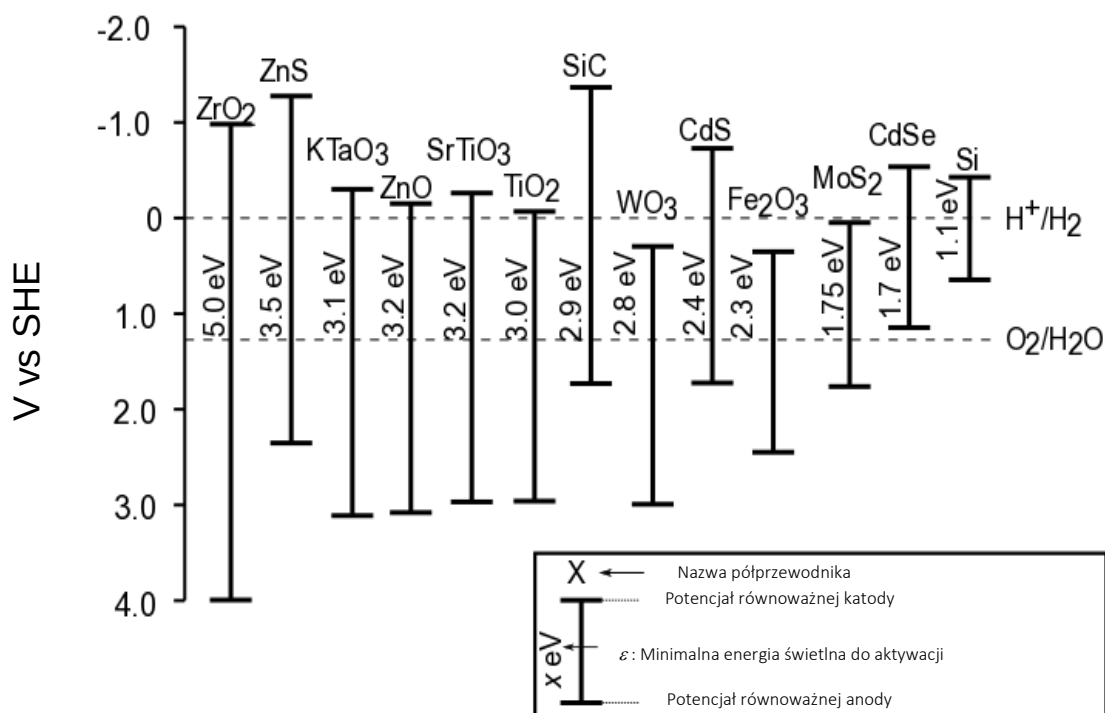
Sprawność energetyczna dla elektrod Pt i Fe₂O₃:

$\eta_{\text{elec}} =$ %

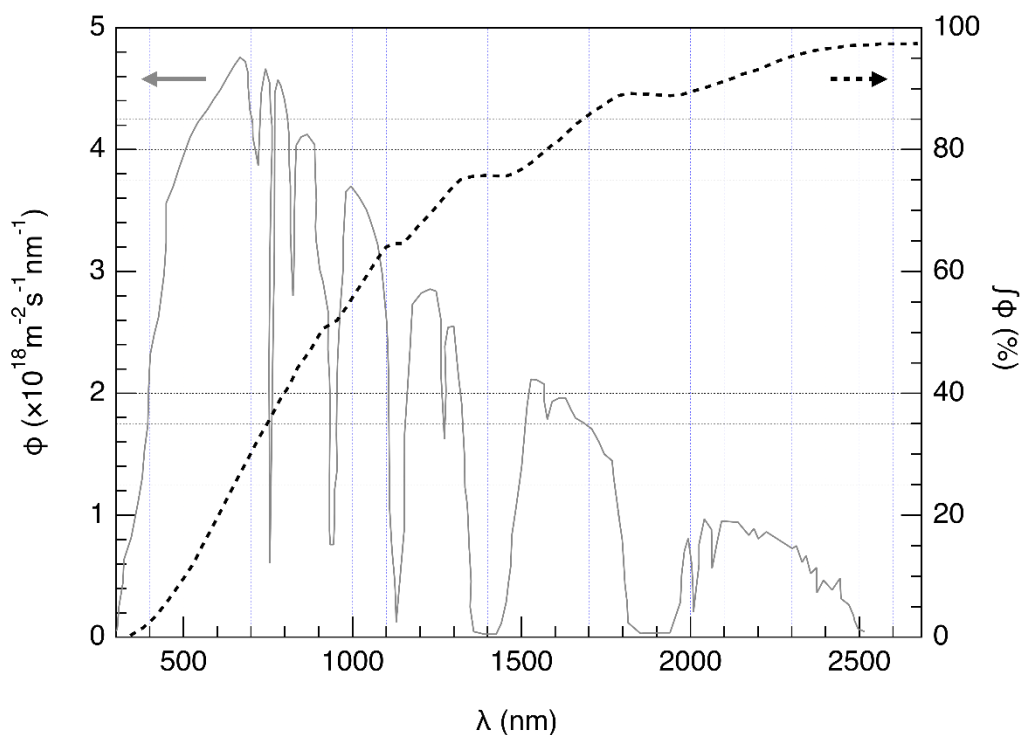
Najbardziej wydajna anoda:

Jeśli nie możesz obliczyć η_{elec} , przyjmij dalej $\eta_{\text{elec}} = 75\%$

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



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



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

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

Wyjaśnienie/ obliczenie:

	Przybliżony ułamek
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

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

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

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

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

Ostatnio badano wydzielanie H₂ i O₂, gdy półprzewodnik był naświetlany symulowanym promieniowaniem słonecznym w temp. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem p_{atm} . Stosując źródło światła padającego o $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ i fotoelektrodę o powierzchni $S = 16\text{ mm}^2$, uzyskano wytwarzanie wodoru w ilości $V = 0.37\text{ cm}^3$ of H₂(g) po $\Delta t = 1$ godzinie prowadzenia reakcji.

9. **Oblicz** sprawność energetyczną konwersji η_{direct}

Obliczenie:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

Jeśli nie możesz obliczyć η_{direct} , przyjmij wartość $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ w dalszych obliczeniach.

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

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

Obliczenia:

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

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

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

Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Suma
T3	Punkty	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Ocena													

Zadanie T3: O chlorku srebra

Dane dla 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Stała trwałości kompleksu } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Potencjały względem standardowej elektrody wodorowej:

$$\text{Potencjał standardowy } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Efektywny (apparent) potencjał } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (w wodzie morskiej): } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

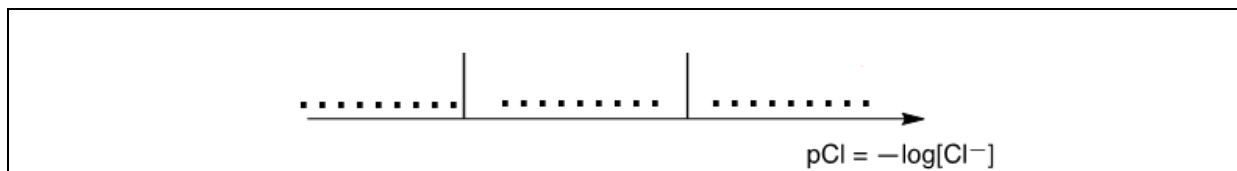
1. **Cytat A:** Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy AgCl(s) .

2. **Cytat B:** Oblicz rozpuszczalność s AgCl(s) w wodzie w temp. 298 K, w mol L^{-1} .

Obliczenie:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Cytat C:** W bardzo stężonym roztworze jonów chlorkowych tworzy się dobrze zdefiniowany kompleks o stechiometrii 1:2. Na poniższej jakościowej osi (o wartości pCl rosnącej z lewa na prawo), **zapisz** w każdym sektorze odpowiednią, dominującą formę zawierającą srebro (lub istniejącą w przypadku ciał stałych). Nie jest oczekiwane unieszczenie wartości pCl na granicach między tymi obszarami.



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

4. **Napisz** uzgodnione równanie odpowiadające syntezie kompleksu $[Ag(NH_3)_n]^+$ z chlorku srebra i **oblicz** odpowiadającą mu wartość stałej równowagi.

Równanie:

Obliczenie:

$$K =$$

Jeśli nie możesz obliczyć K , w dalszych obliczeniach użyj wartości: $K = 10^{-3}$

5. Do 0,1 mola chlorku srebra w 1 L wody dodawano amoniak tak długo, aż zniknęły ostatnie drobinki fazy stałej. Wtedy $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Wyznacz** stechiometrię kompleksu, pomijając efekty rozcieńczenia roztworu.

Obliczenie:

$$n =$$

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

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

Równanie:

Obliczenie:

$K =$

Część B: Metoda Mohra

Metoda Mohra oparta jest na kolorymetrycznym miareczkowaniu Cl^- przez Ag^+ w obecności chromianu potasu (2K^+ , CrO_4^{2-}). Trzy krople ($\sim 0.5 \text{ mL}$) roztworu K_2CrO_4 o stężeniu ok. $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dodano do $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ roztworu chlorku sodu o nieznanym stężeniu C_{Cl} . Roztwór ten miareczkowano następnie roztworem azotanu srebra (Ag^+ , NO_3^-) o stężeniu $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, co natychmiast doprowadza do powstawania stałej substancji **A**. Dla $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ pojawia się czerwony osad (ciało stałe **B**).

8. **Napisz** uzgodnione równania dwóch reakcji zachodzących w trakcie tego doświadczenia. **Oblicz** odpowiadające im stałe równowagi.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Zidentyfikuj** oba ciała stałe.

Ciało stałe **A**:

Ciało stałe **B**:

10. **Oblicz** nieznane stężenie C_{Cl} jonów chlorkowych w roztworze chlorku sodu.

Obliczenie:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Jeśli nie możesz obliczyć C_{Cl} , w dalszych obliczeniach przyjmij $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$

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

Obliczenia:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

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

Obliczenia:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} jest dobrym wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania, ponieważ:

Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	Suma
T4 7%	Punkty	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Ocena									

Zadanie T4: Od prochu dymnego do odkrycia jodu

Żyjący w XIX wieku francuski przedsiębiorca B. Courtois specjalizował się w produkcji azotanu **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), używanego do wytwarzania prochu dymnego. Początkowo importowany z Azji, **A** był później produkowany z azotanu **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) w wyniku reakcji wymiany ze związkiem **C**, otrzymywanym z glonów.

1. **Ustal** wzory azotanów **A** i **B** wiedząc, że są to bezwodne sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych ($\mathbf{M_A}$ i $\mathbf{M_B}$). Jeden z azotanów zawiera nie więcej niż 1 %mas. niemetalicznych zanieczyszczeń, podczas gdy drugi zawiera 9 ± 3 %mas zanieczyszczeń. Zawartość metali $\mathbf{M_A}$ and $\mathbf{M_B}$ w próbkach wynosi, odpowiednio, 38.4 %mas i 22.4 %mas. Odpowiedź **uzasadnij** obliczeniami.

A:

oraz **B:**

Aby otrzymać **A**, dodano 262.2 g stałego związku **C** dodano do roztworu zawierającego 442.8 g **B**. Wiadomo, że ilość **B** jest nadmiarowa. W wyniku reakcji powstało 190.0 g białego osadu **D**, który usunięto przez odsączenie. Przesącz odparowano i uzyskaną z niego stałą mieszaninę **E** ogrzewano, aż masa próbki (zawierającej tylko azotyny NO_2^-) ustaliła się. Jedynym gazowym produktem był ditlen w ilości 60.48 L w temp. 0 °C i pod ciśnieniem 1 atm (można uważać ditlen za gaz doskonały).

2. **Oblicz** skład (w %mas) mieszaniny **E**, biorąc pod uwagę, że zawierała ona wyłącznie związki **A** i **B**, bez żadnych innych zanieczyszczeń oraz że **C** został użyty w czystym, bezwodnym stanie.

%mas **A**:

oraz **B**:

3. **Wyznacz** wzory związków **C** i **D** oraz **napisz** uzgodnione równania reakcji między **B** i **C**.

C:

oraz **D:**

Reakcja między **B** i **C**:

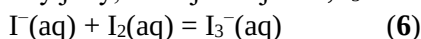
W 1811 roku Coutois, pracując z popiołami z alg, zauważył, że miedziane naczynia zużywają się szybciej niż zwykle. W trakcie gdy badał to zjawisko, do laboratorium wszedł jego kot i rozlał roztwór stężonego kwasu siarkowego na wysuszone, spopielone algi: natychmiast z naczynia wyłoniły się fioletowe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

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

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

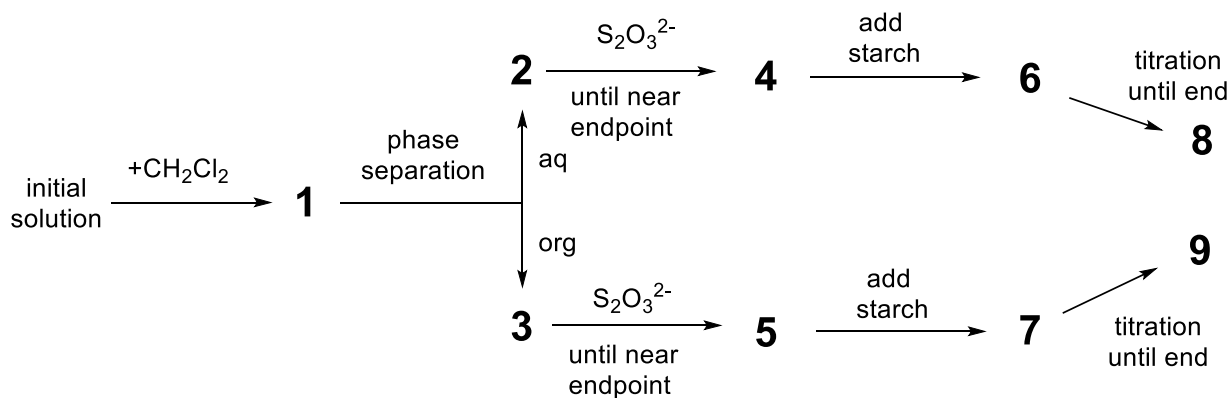
1
2
3
4
5

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

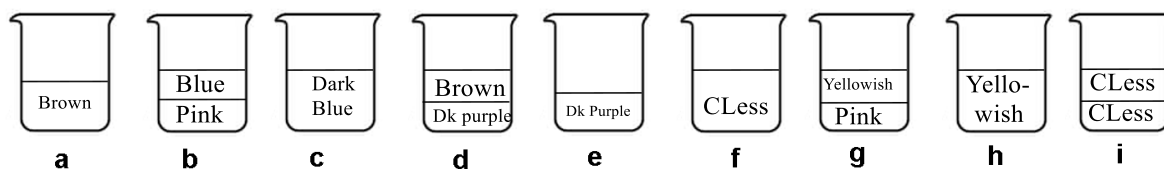


Równowagę (6) można badać metodą ekstrakcji I_2 za pomocą dichlorometanu. W istocie, I^- oraz I_3^- nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, ale I_2 rozpuszcza się i w wyniku ekstrakcji ulega 15-krotnemu zateżnieniu w dichlorometanie w porównaniu z wodą.

Wykonany został następujący eksperyment. Na początku przygotowano roztwór przez rozpuszczenie kilku kryształków stałego jodu w 50.0 mL wodnego roztworu jodku potasu (0.1112 g). Następnie dodano 50.0 mL dichlorometanu i powstałą mieszaninę intensywnie mieszało do osiągnięcia stanu równowagi. Po rozdzieleniu faz, każdą z nich zmiareczkowano używając 16.20 mL (faza organiczna) i 8.00 mL (faza wodna) mianowanego wodnego roztworu pięciowodnego tiosiarcznanu sodu (14.9080 g w 1.000 L roztworu), w obecności skrobi. Proces ten jest schematycznie pokazany niżej:



Objaśnienia anglojęzycznych terminów (*explanations of English terms on the scheme*): *initial solution* – roztwór początkowy, *phase separation* – rozdzielanie faz, *until near endpoint* – niemal do punktu końcowego, *add starch* – dodanie skrobi, *titration until end* – miareczkowanie do punktu końcowego



CLess = colourless Dk = dark

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

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

Etapy	Obrazek
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

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

7. **Oblicz** masę jodu użytego do przygotowania roztworu początkowego.

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

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

$$K^\circ =$$

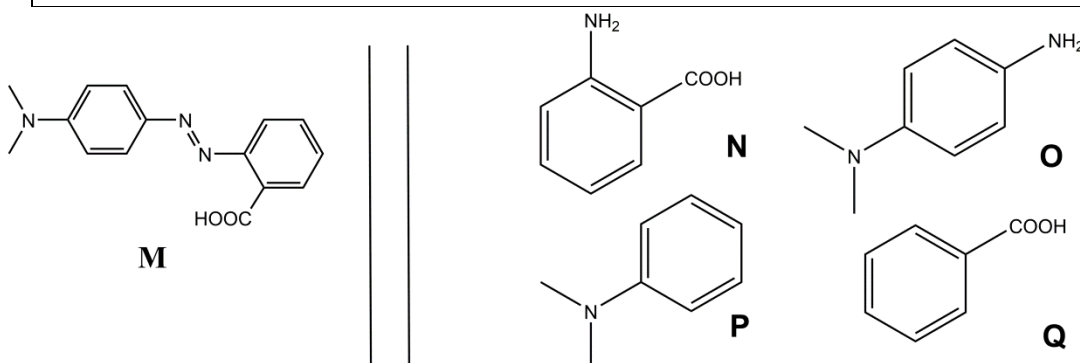
Zadanie T5 8%	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Suma
	Punkty	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Ocena													

Zadanie T5: Kompleksy azobenzenu z β -cyklodekstryną jako podstawa nanomaszyn

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

1. **Narysuj** stereoizomery azobenzenu ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) oraz **narysuj** linię między dwoma atomami węgla, które są od siebie najbardziej oddalone. **Porównaj** obie te odległości (d_{trans} i d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Porównanie:	d_{trans} d_{cis}



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

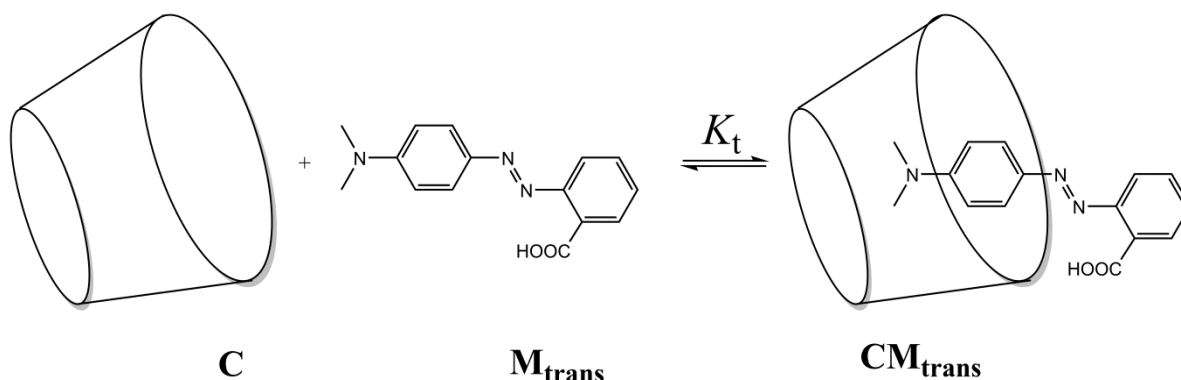
2. **M** można otrzymać w dwóch etapach z prostych substratów (Rys. 1). Z sugerowanych substratów (od **N** do **Q**) **wybrać** te, z których można otrzymać **M** z najwyższym stopniem regioselektywności. W pierwszym etapie syntezy jako odczynnik używany jest azotyn sodu ($NaNO_2$) w zimnym wodnym roztworze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

Substraty:

oraz

Wyznaczanie stałej asocjacji K_t

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



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

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

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

Dowód:

$$\alpha =$$

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

Dowód:

5. **Wykaż**, że jeśli **C** znajduje się w dużym nadmiarze względem **M_{trans}** (tzn. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), to $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ i **wyraż** β poprzez stałą(-e) i początkowe stężenie(-a).

Dowód:

$$\beta =$$

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

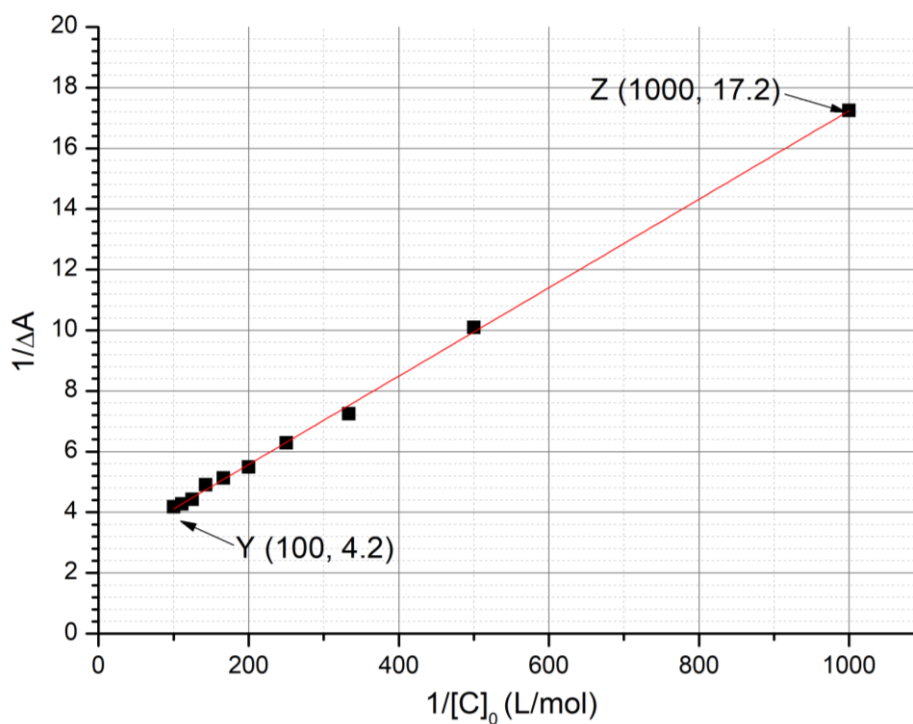


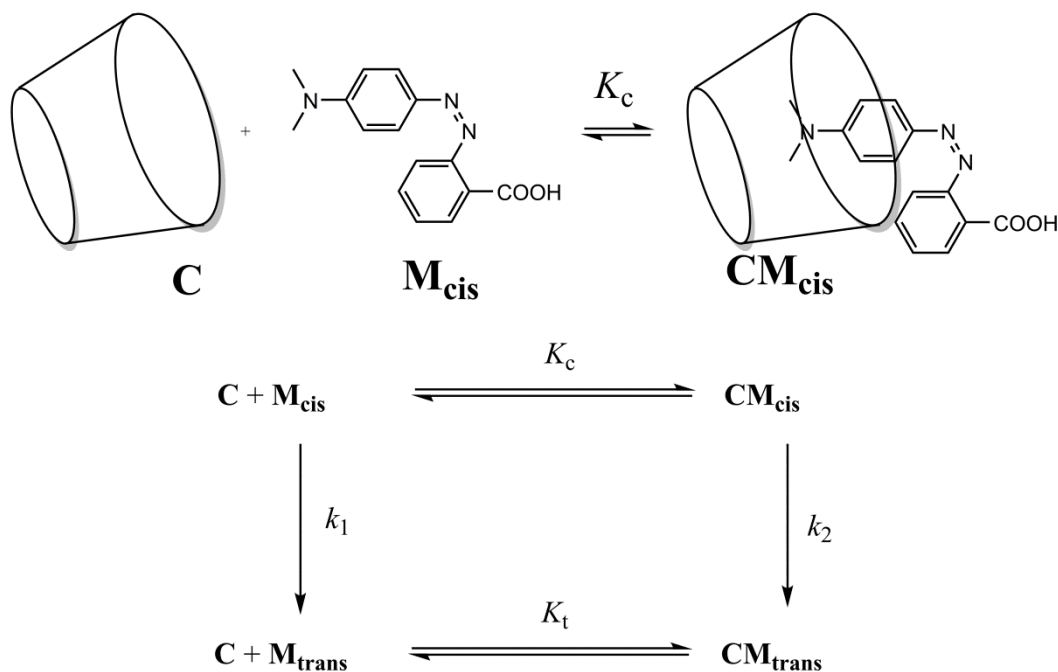
Fig. 3 – Zmienność $1/\Delta A$ w funkcji $1/[C]_0$.

Obliczenia:

$$K_t =$$

Wyznaczanie stałej asocjacji K_c

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



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

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

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

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

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

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

Dowód:

$$\gamma =$$

oraz

$$\delta =$$

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

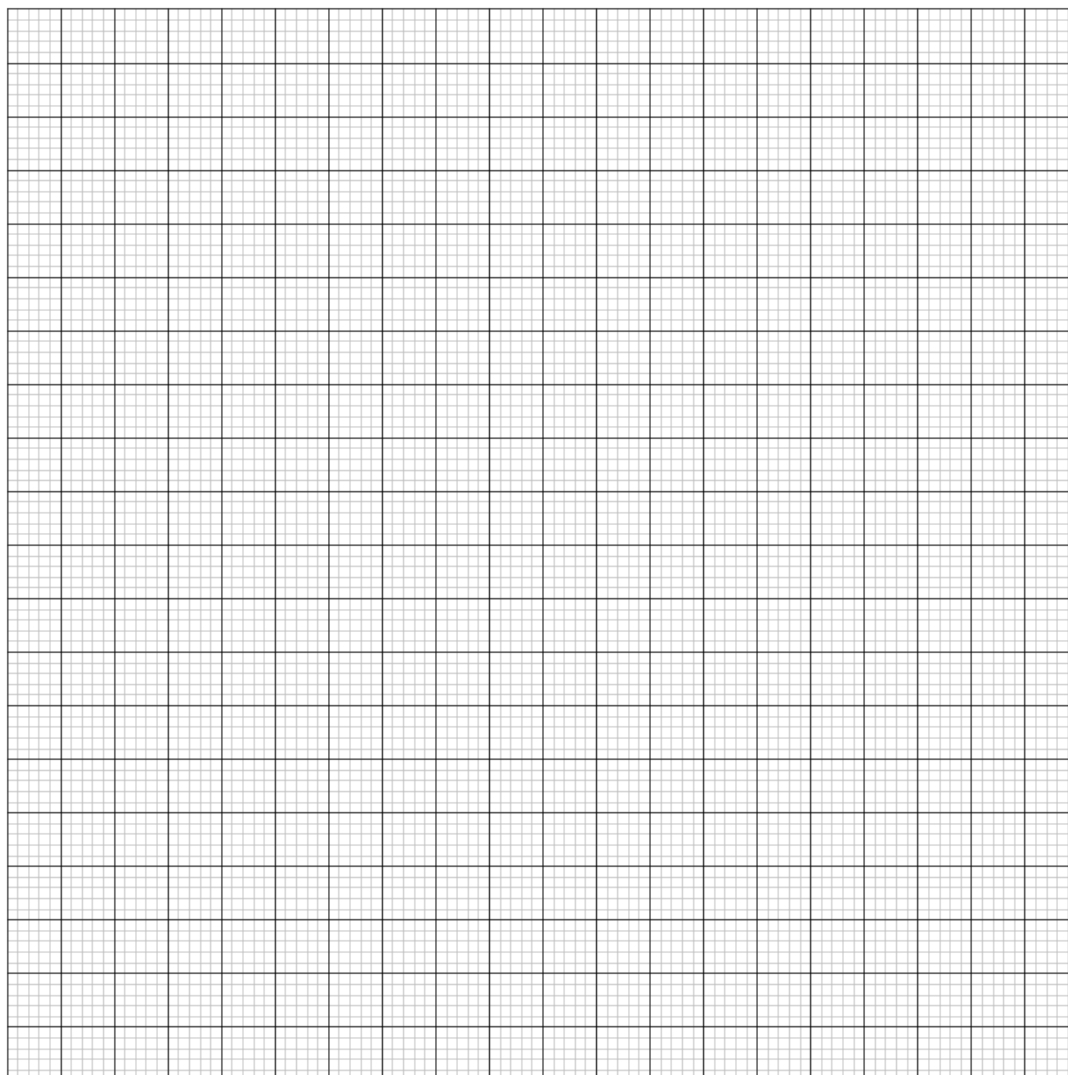
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0), \text{ jeśli } [\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0. \text{ Uzasadnij matematycznie odpowiedź.}$$

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

Uzasadnienie:

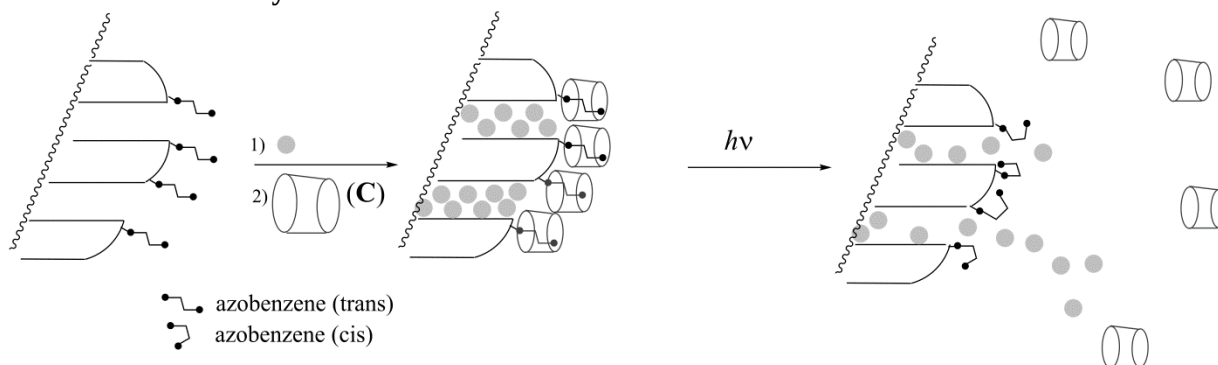
9. Zakładając, że warunek(ki) z pkt. 8 jest/są spełniony(-e), **wyznacz** K_c za pomocą regresji liniowej poniższych danych. Możesz użyć kalkulatora lub narysować wykres.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Równanie regresji liniowej:

$$K_c =$$

Tworzenie nanomaszyn

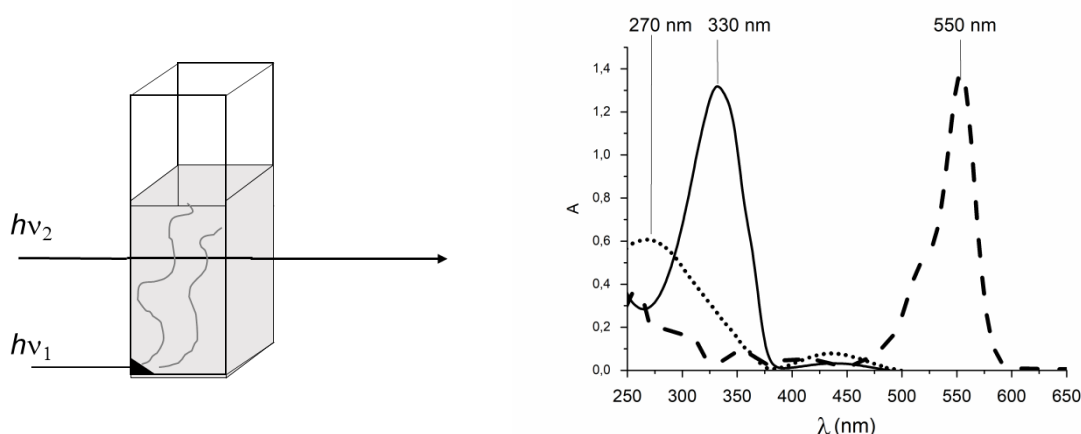
Rys. 5 – Rozszczępienie kompleksu inkluzyjnego azobenzen-cyklodekstryna indukowane przez wywołaną naświetlaniem izomeryzację, co umożliwia uwolnienie barwnika (szare kulki).

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

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

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

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



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

11. **Wyznacz** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Wyznacz** λ_2 .

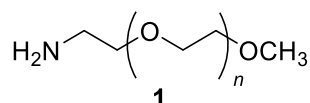
$\lambda_2 =$ nm

Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Suma
T6 8%	Punkty	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Wynik										

Zadanie T6: Charakterystyka kopolimeru blokowego

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

Badanie pierwszego bloku



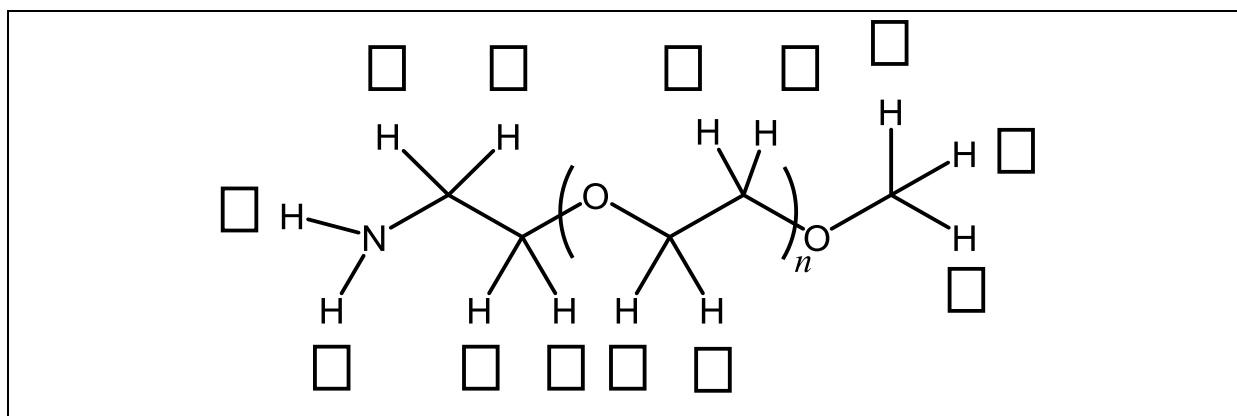
W pierwszej części przeanalizujemy rozpuszczalny w wodzie homopolimer **1** (α -metoksy- ω -aminopolietylenoglikol).

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

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

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

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



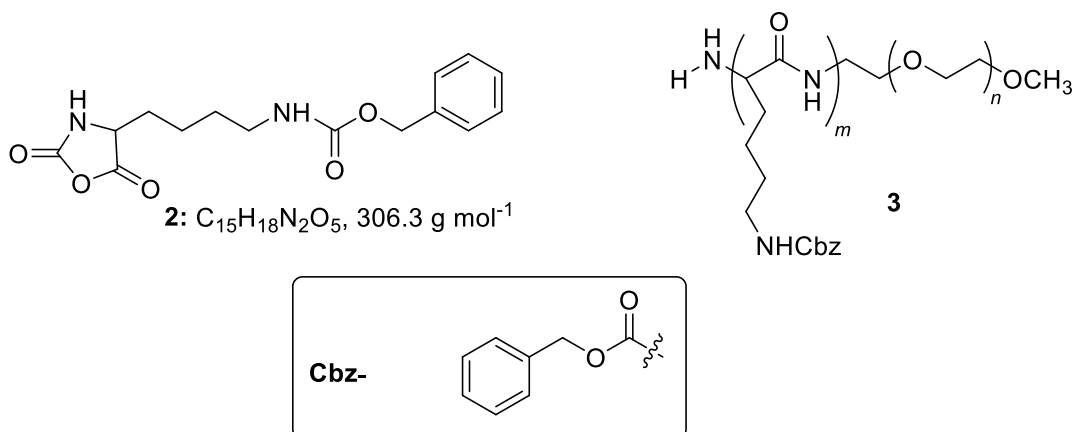
2. **Wyraź** średni stopień polimeryzacji n jako funkcję powierzchni $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ piku NMR powtarzającej się jednostki i powierzchni A_{OCH_3} piku NMR końcowej grupy metylowej. **Oblicz** wartość n .

$$n =$$

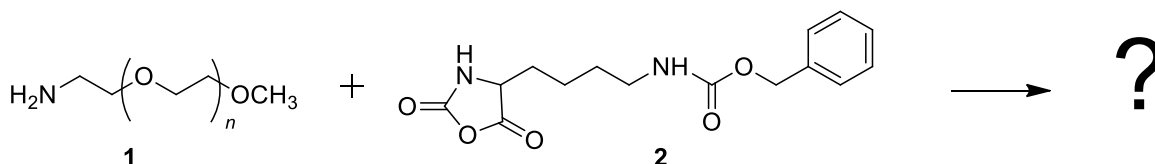
Jeżeli nie potrafisz obliczyć n , przyjmij w dalszych obliczeniach wartość $n = 100$

Badanie kopolimeru dwublokowego

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

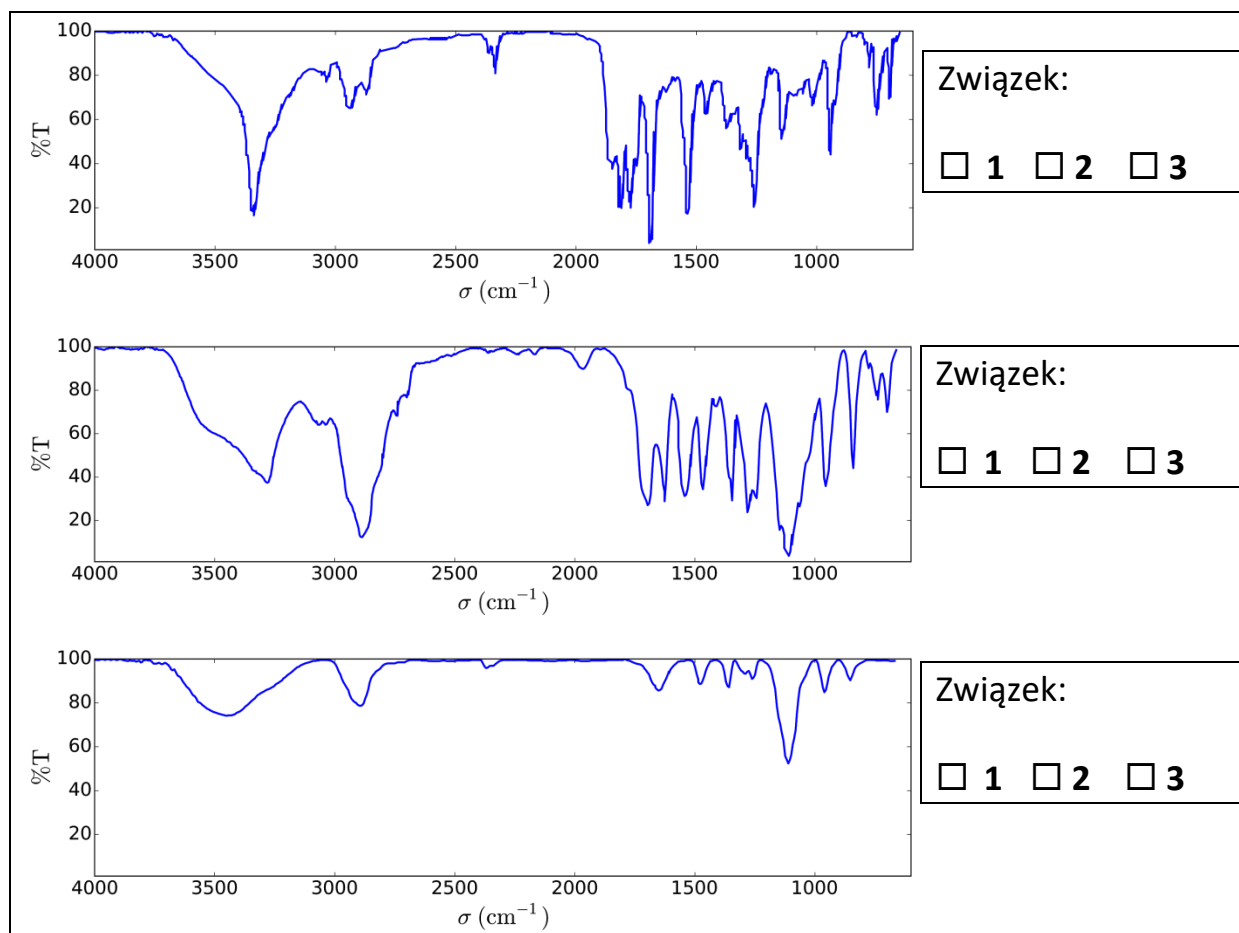


3. **Narysuj** produkt pośredni reakcji, który powstaje w pierwszym etapie po dodaniu **1** do **2**. Drugi etap mechanizmu prowadzi do powstania cząsteczki gazu **G**. **Narysuj** jego strukturę.

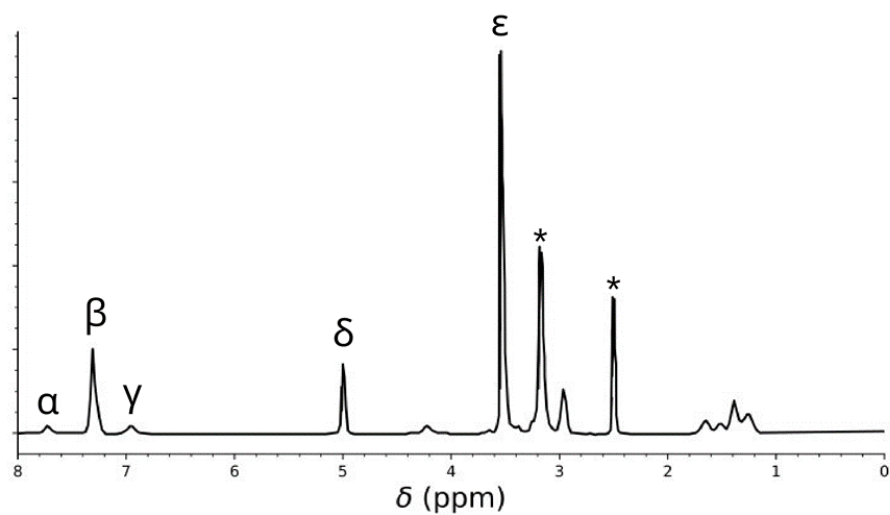


G:

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



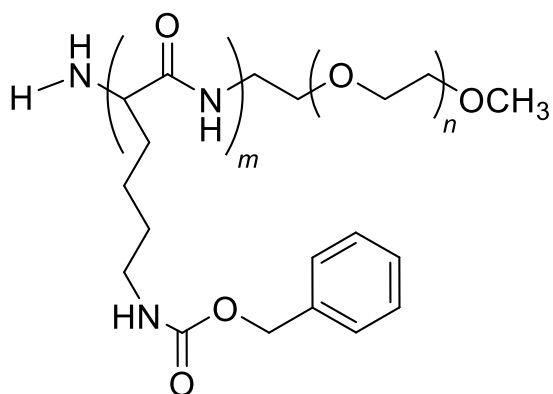
5. Widmo ¹H NMR kopolimeru **3** (w DMSO-*d*₆, 60 °C, 500 MHz) przedstawiono na Rys. 1. Wykorzystując niektóre lub wszystkie sygnały NMR, których powierzchnię zestawiono w Tabeli 2, **oblicz** jego liczbowo średnią masę molową M_n , biorąc pod uwagę wartość n z pytania 2. Dla twoich obliczeń, **zakreśl kółkiem** grupę(y) atomów, których użyłeś i **podaj** odpowiadające im symbol(e) (α , β ...).



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

Tabela 2

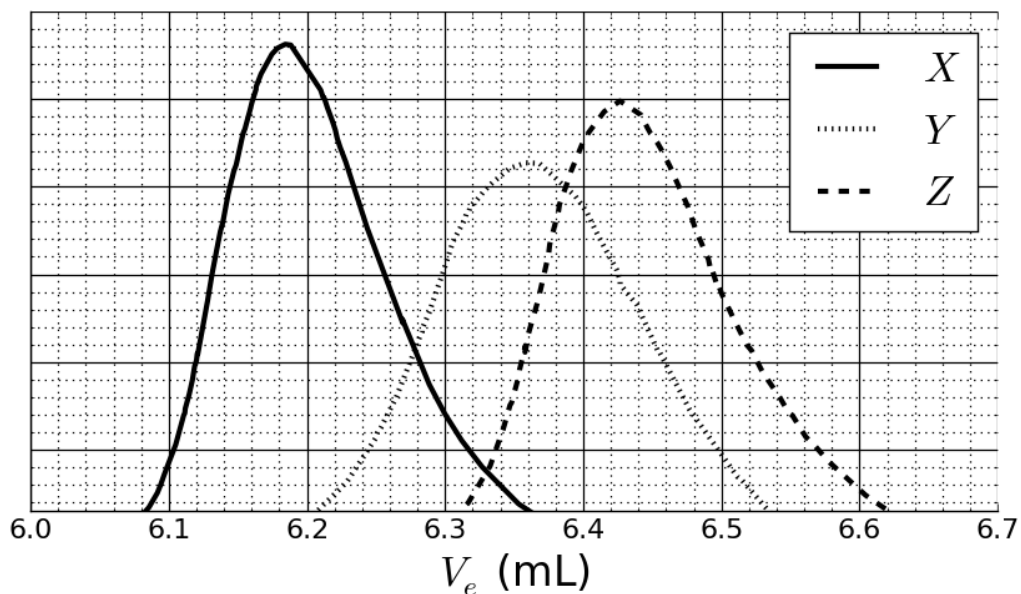
Pik	Powierzchnia
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Podaj swoją odpowiedź z dokładnością do dwóch miejsc dziesiętnych.

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



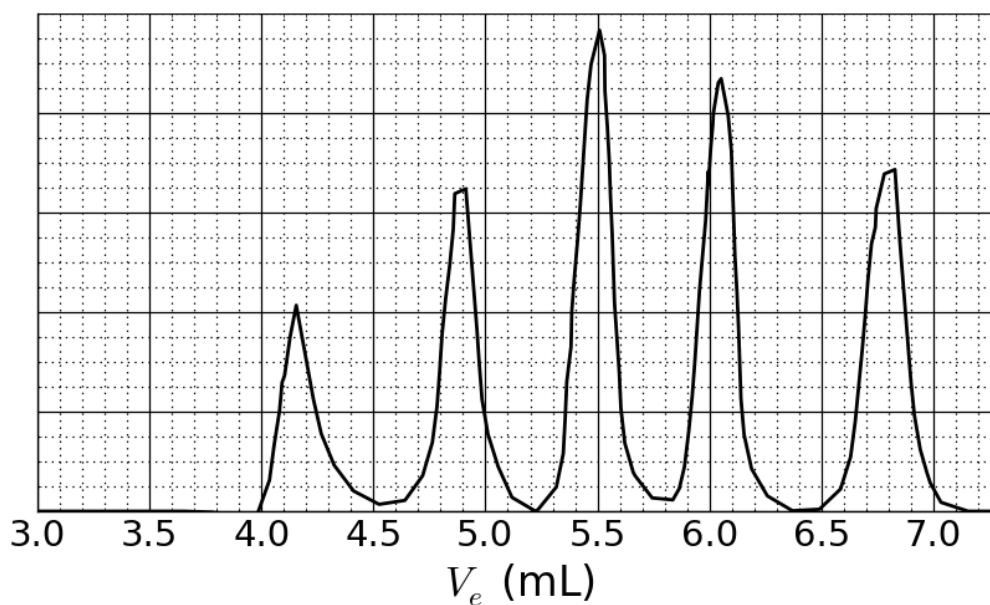
Rys. 2 – Chromatogram SEC **3a**, **3b** i **3c** w funkcji objętości elucji, V_e .

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

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

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

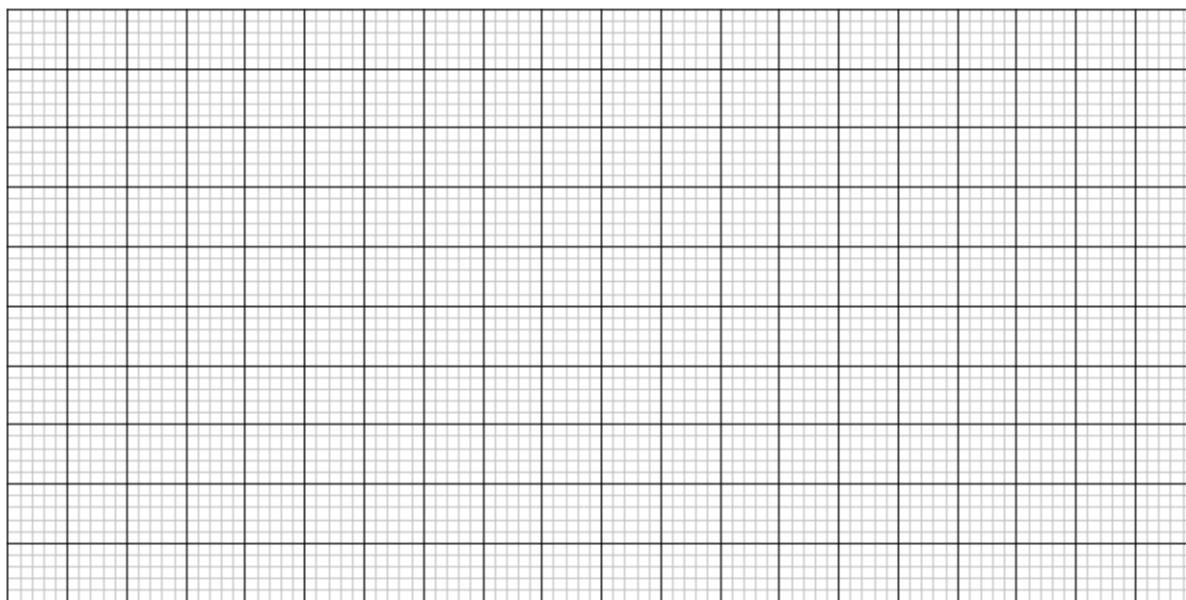
Logarytm masy molowej jest liniową funkcją objętości elucji V_e .



Rys. 3 – Chromatogram SEC mieszaniny wzorców.

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

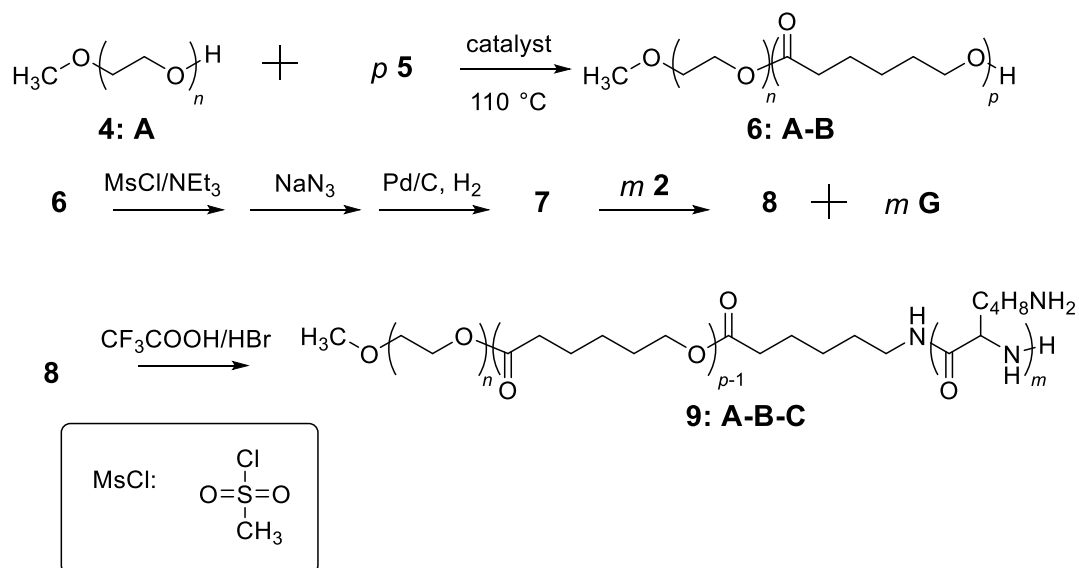
$V_e =$ _____ mL



$$m =$$

Synteza trójblokowego kopolimeru

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



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

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

7 (w ostatnim etapie tworzy się gaz)

8

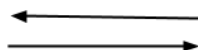
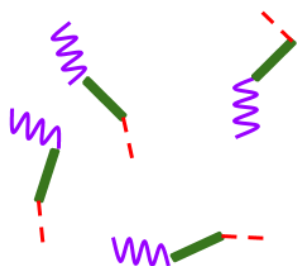
Amfifilowe kopolimery blokowe, takie jak **9: A-B-C**, mogą być wykorzystywane w medycynie, ponieważ w wodzie (pH = 7) ulegają samoorganizacji do miceli, które można stosować jako nośniki leków. **Przypisz** każdy blok kopolimeru do odpowiadającej mu właściwości. **Narysuj** schematycznie micelę tylko z 4 łańcuchami polimeru.

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

A 

B 

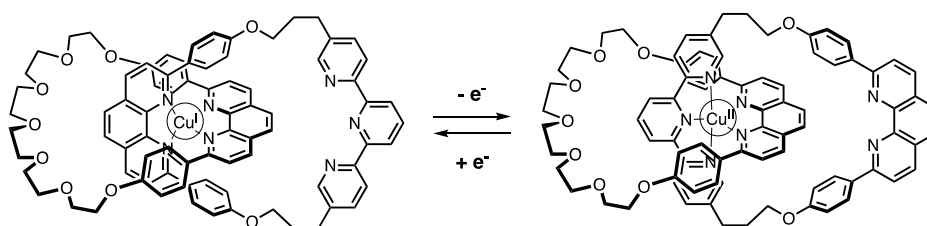
C 



Zadanie T7: Ruch pierścienia w [2]katenanie

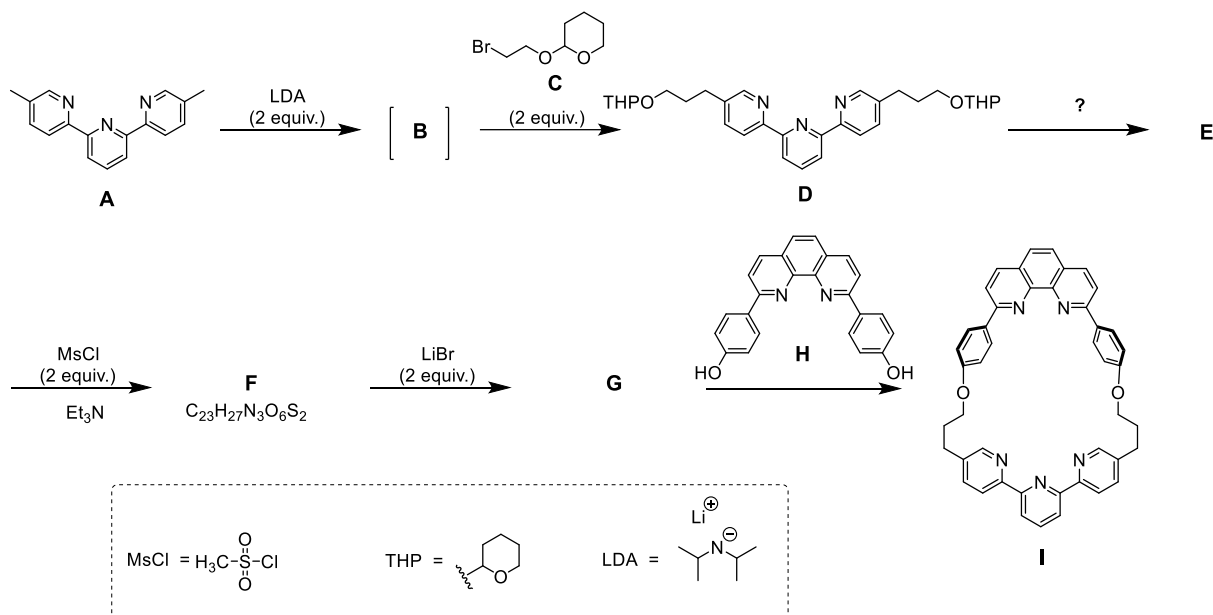
Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Suma
T7 6%	Punty	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Wynik												

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



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

Synteza makrocyklu przebiega następująco:



1. Narysuj strukturę B.

B

2. **Narysuj** struktury **E**, **F** i **G**.**E****F****G**3. Spośród poniższych warunków reakcji **wybierz** ten/te, który/-e umożliwia/-ją otrzymanie **E** z **D**

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

4. W podanej strategii syntezy MsCl służy do wprowadzenia:

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

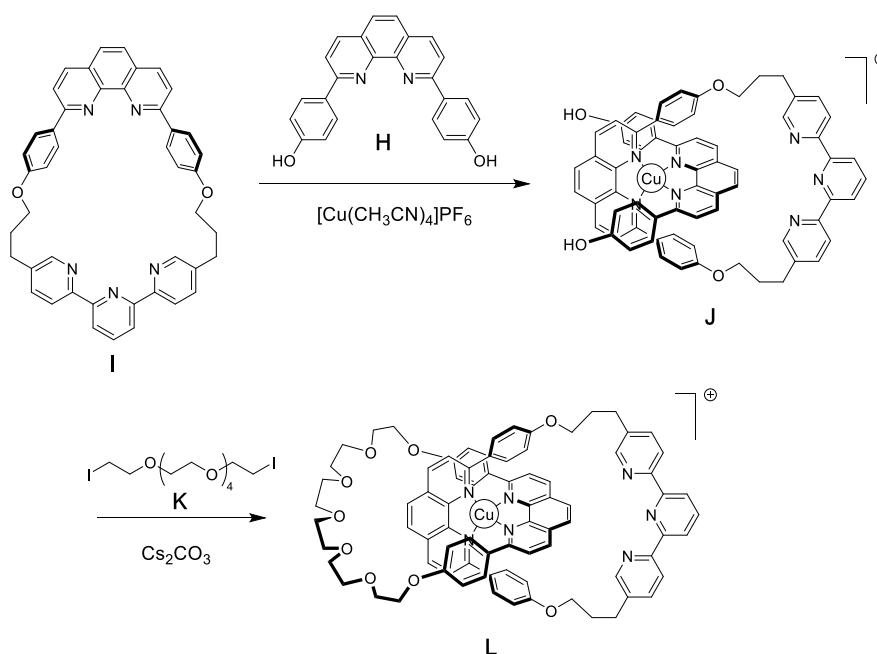
5. **G** otrzymuje się w reakcji pomiędzy **F** i LiBr w acetonie. Ta reakcja to:

- ☐ Elektrofilowe podstawienie aromatyczne
☐ Nuklefilowe podstawienie aromatyczne
☐ S_N1
☐ S_N2

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

Stan przejściowy:

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



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

Konfiguracja elektronowa Cu(0):

Stopień utlenienia Cu w **J**:

Konfiguracja elektronowa Cu w **J**:

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

Geometria Cu w **L** jest:

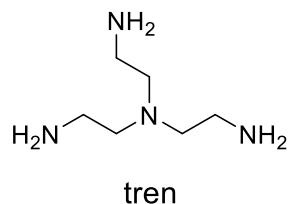
- ☐ Oktaedryczna
- ☐ Tetraedryczna
- ☐ Kwadratowa płaska
- ☐ Bipiramidalna trygonalna

Rozszczepienie i wypełnienie orbitali d:

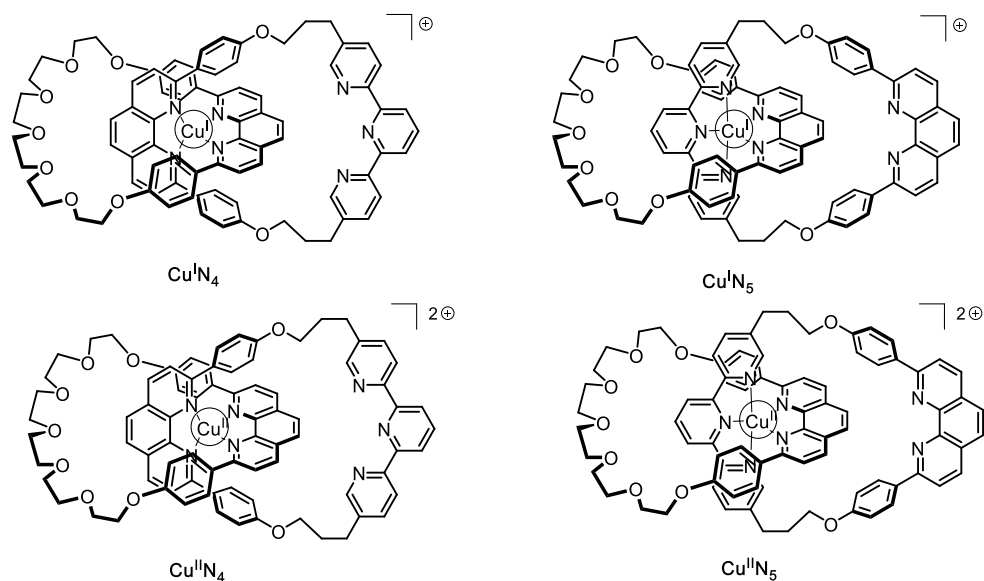
S =

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

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



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



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

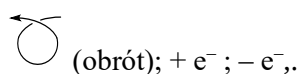
10. **Wypełnij** puste miejsca liczbą lub zaznacz odpowiedni kwadrat :

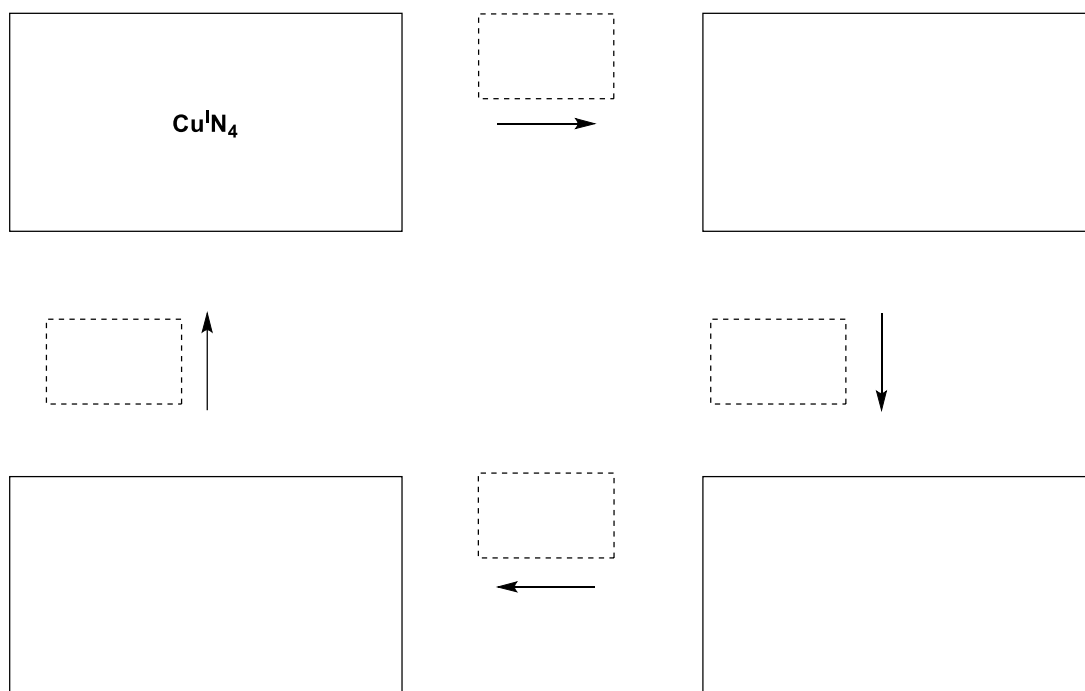
Kompleks $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ma ... elektronów w sferze koordynacyjnej metalu

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

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

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

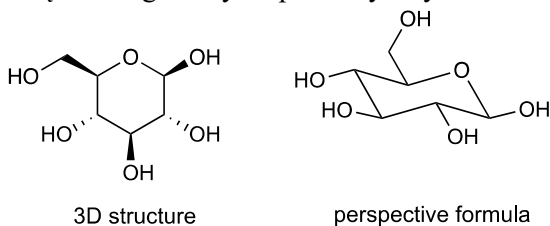




Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Suma
T8 6%	Punkty	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Wynik																

Zadanie T8: Identyfikacja i synteza inozytoli

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



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

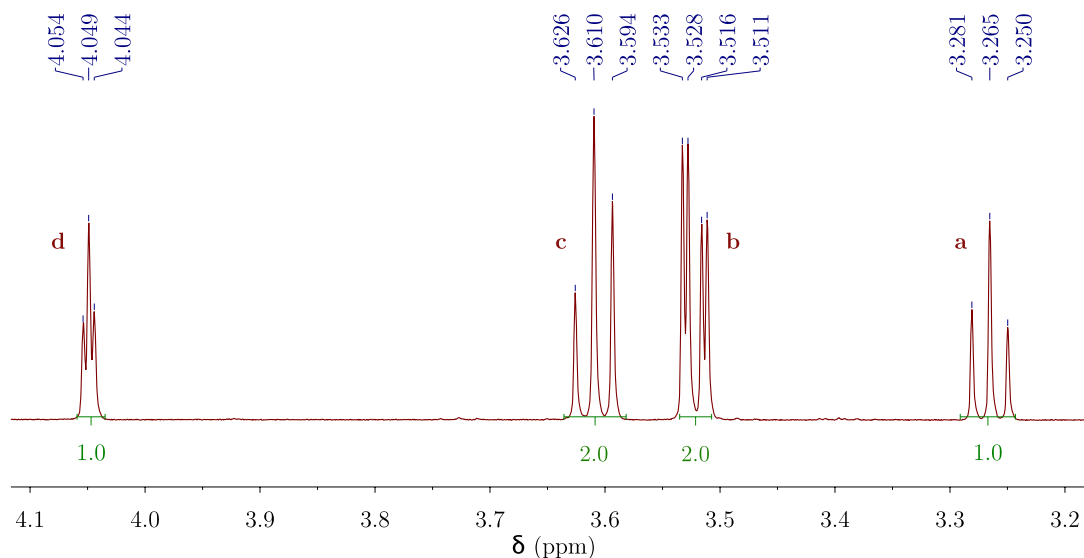
Struktura mio-inozytoli

1. Narysuj wzór strukturalny inozytoli, bez zaznaczania stereochemii.

Ta rodzina cząsteczek składa się z 9 różnych stereoizomerów, w tym enancjomerów.

2. Narysuj wszystkie struktury 3D stereoizomerów, które są czynne optycznie.

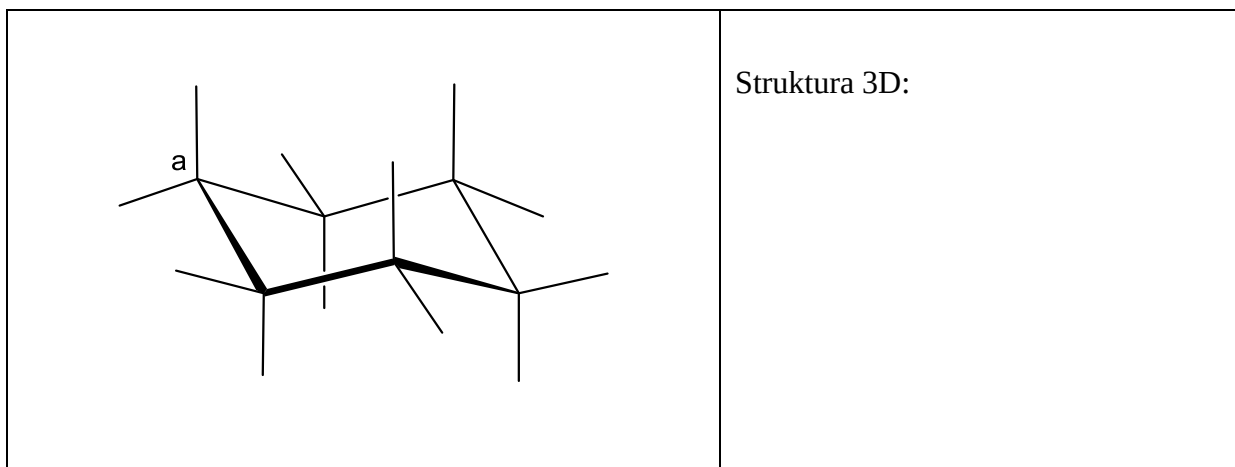
W tym zadaniu analizowana jest struktura szczególnego inozytoli, zwanego mio-inozytolem. Dominuje tylko jeden z jego konformerów krzesłowych, a jego strukturę można wywnioskować z widma ^1H NMR. Poniższe widmo zarejestrowano na aparacie 600 MHz w D_2O . W widmie nie zaobserwowano żadnego innego sygnału pochodzącego od tego związku. Wyniki integracji są pokazane na widmie jako liczby poniżej każdego sygnału.



3. **Podaj** wzór cząsteczkowy dominującego związku wyprowadzonego z mio-inozytolu w tej próbce, który jest zgodny pod względem liczby protonów obserwowanych w widmie ^1H NMR.

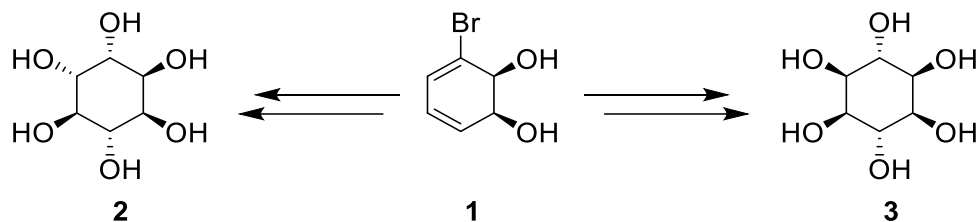
4. W oparciu o liczbę i wyniki integracji sygnałów protonowych, **podaj** liczbę płaszczyzn symetrii, która(e) istnieje(a) w tej cząsteczce.

5. **Uzupełnij** poniższy rysunek perspektywiczny najbardziej stabilnej konformacji mio-inozytolu. Następnie **oznacz** każdy wodór odpowiednią literą (**a**, **b**, **c** lub **d**) zgodnie z powyższym widmem NMR. Na poniższym rysunku proton **a** musi się znajdować na zaznaczonym węglu **a**. **Narysuj** jego strukturę 3D.



Synteza inozytoli

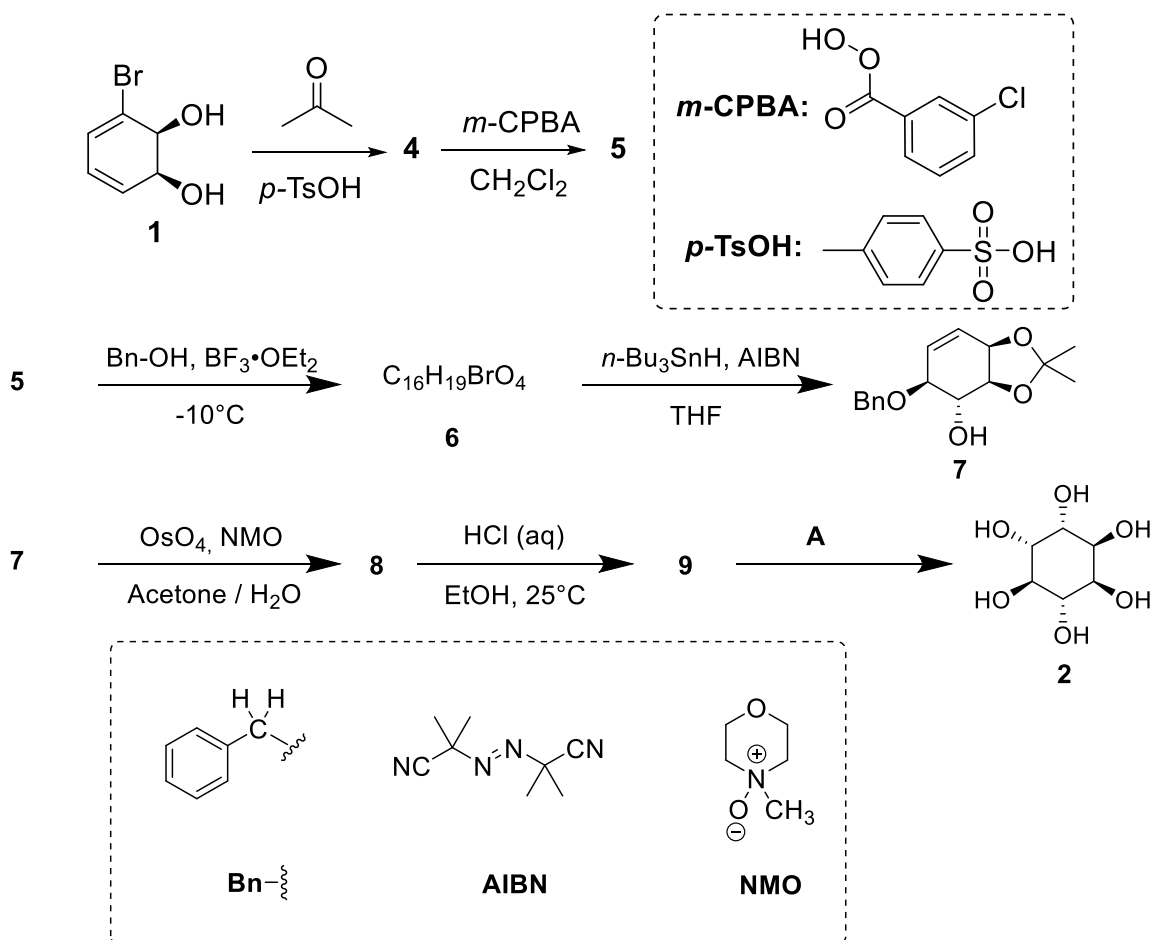
Do zastosowań medycznych przydatne jest syntetyzowanie pewnych fosforanów inozytoli na dużą skalę. Przeanalizujemy syntezę inozytoli **2** z bromodioli **1**.



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

- ☐ enancjomery
☐ epimery
☐ diastereomery
☐ atropoizomery

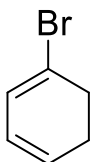
Inozytol **2** można otrzymać ze związku **1** w 7 etapach.



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

4

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



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

5

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

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

6	6'
----------	-----------

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

8	9
----------	----------

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

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

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

- ☐ enancjomery
☐ epimery
☐ diastereoizomery
☐ atropoizomery

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

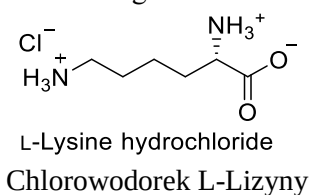
- ☐ **1** → **4**
- ☐ **4** → **5**
- ☐ **5** → **6**
- ☐ **6** → **7**
- ☐ **7** → **8**
- ☐ **8** → **9**
- ☐ **9** → **2**

Zadanie	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Suma
T9 7%	Punkty	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Wynik														

Zadanie T9: Synteza lewobupiwakainy

Część I.

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



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

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

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

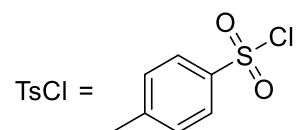
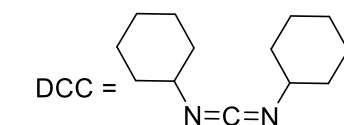
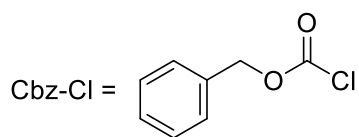
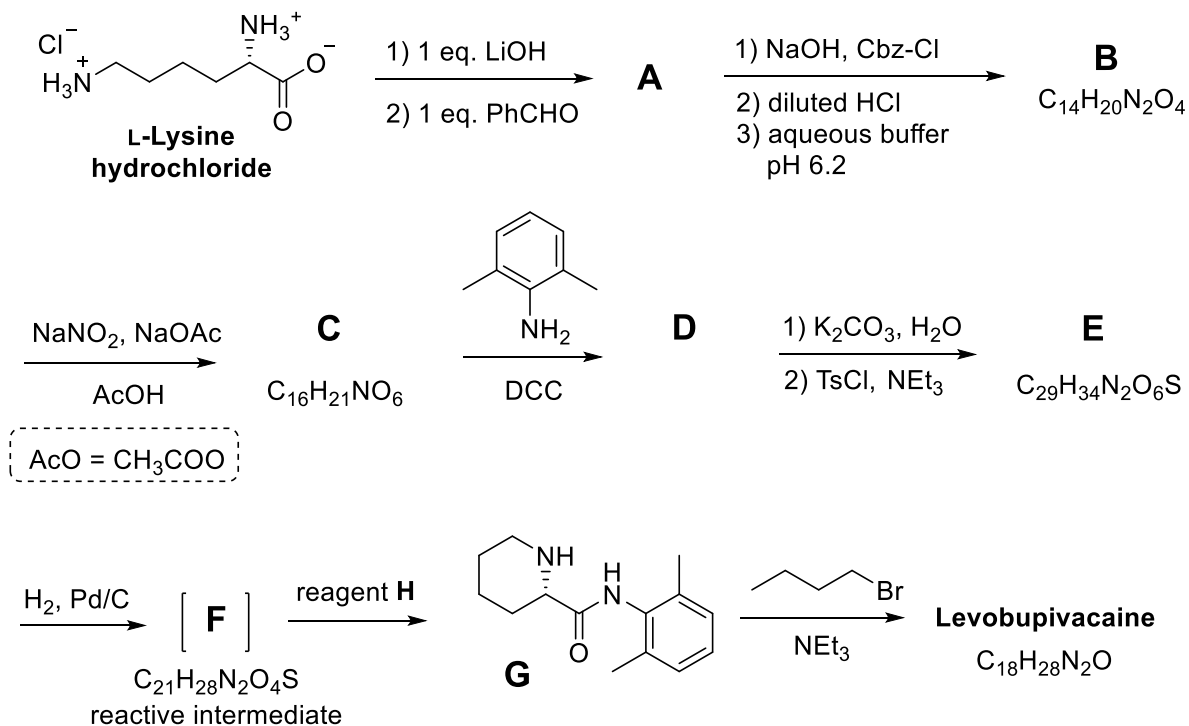
- ☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są lewoskrętne.
☐ Naturalne L-aminokwasy mogą być lewo- albo prawoskrętne
☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są (S).
☐ Wszystkie L-aminokwasy są (R).

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

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

Kompleks

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



Od tego miejsca możesz używać skrótów zaproponowanych na schemacie powyżej.

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

A

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

- ☐ Reakcją enancjoselektywną.
☐ Reakcją enancjospetyficzną.
☐ Reakcją regioselektywną.

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

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$

C $C_{16}H_{21}NO_6$

D

E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$

F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$

7. Jaka jest rola DCC w przekształceniach **C** → **D**?

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

8. TsCl jest stosowany w syntezie, aby umożliwić:

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

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

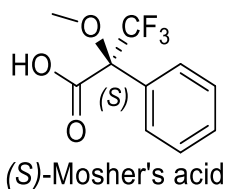
- | | |
|---|-------------------------------------|
| ☐ rozc. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ rozc. $KMnO_4$ | ☐ rozc. NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

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

Lewobupiwakaina $C_{18}H_{28}N_2O$

Część II.

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



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

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

- ☐ Dwa diastereoizomery.

☐ Cztery diastereoizomery.

☐ Mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów

☐ Cztery związki: dwa enancjomery i dwa diastereoizomery.

13. Wybierz metodę(y), która(e) może/-gą być użyta/-e do ilościowego określenia czystości enancjomerycznej lizyny, po jej derywatyzacji kwasem (S)-Mosher'a:

- ☐ Spektroskopia NMR.

☐ Chromatografia cieczowa

☐ Spektrometria mas

☐ Spektroskopia UV-vis.