ETAP II 31.01.2025

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:00 – 17:00

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

PUNKTACJA KOŃCOWA: Suma – **100 pkt.**

Zad. 1–20 pkt., **Zad. 2**–20 pkt., **Zad. 3**–20 pkt., **Zad. 4**–20 pkt., **Zad. 5**–20 pkt.

ZADANIE 1

Związki aromatyczne i ich reakcje

Rozwiązując poniższe 3 problemy, zapoznasz się z właściwościami i reakcjami wybranych związków aromatycznych.

A. Cyklopentadien, jeden z najmniejszych cykloalkenów, zawierający w cząsteczce dwa wiązania podwójne, służy jako związek wyjściowy do syntezy innych ważnych związków organicznych.

Polecenia:

a. (*4 m.*) Wypełnij tabelę znajdującą się w arkuszu odpowiedzi, opartą na kryterium Hückla, dla obojętnego cyklopentadienu oraz anionu i kationu cyklopentadienylowego. Na tej podstawie określ, czy podane w niej związki spełniają warunki aromatyczności/antyaromatyczności.

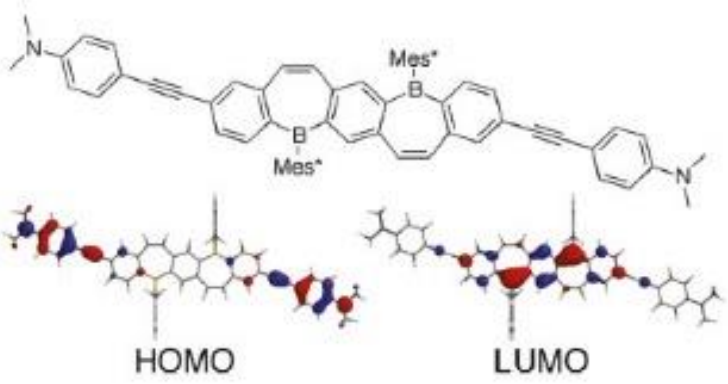
Dla związku/ów aromatycznych narysuj po co najmniej dwie struktury rezonansowe.

b. (*6 m.*) Przyjmując konwencję podaną w zadaniach przygotowawczych, dla cyklopentadienu i jego anionu sporządź schematy pierwszych pięciu (dla jonów) lub czterech (dla elektroobojętnej cząsteczki) orbitali molekularnych o najniższych energiach, powstałych z orbitali typu *p*, zaznaczając ich położenie na osi energii. Wypełnij te orbitale elektronami w podstawowym stanie energetycznym cząsteczki/jonu.

c. (*4 m.*) Cyklopentadien reaguje z etylenem w warunkach termicznych (bez naświetlania). Zaproponuj przebieg reakcji cykloaddycji, podając odpowiadające mu schematy orbitali molekularnych oraz wzór strukturalny produktu, którym jest związek bicykliczny. Wyjaśnij zwięźle, dlaczego proces ten zachodzi w takich warunkach.

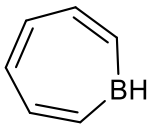
d. (*4 m.*) Czy w reakcji z podpunktu ***c.***) cyklopentadien może również samorzutnie dimeryzować do związku trójcyklicznego? Jeśli tak, to zaproponuj schemat przebiegu reakcji cykloaddycji z rysunkami orbitali molekularnych, jeśli produktem jest związek trójcykliczny. Wyjaśnij zwięźle, dlaczego reakcja ta może zajść samorzutnie.

B. Dla związków chemicznych o złożonej strukturze, do oceny możliwości delokalizacji elektronów czy aromatyczności związków nie stosuje się zwykle prostej reguły Hückla, ale diagnozuje się te właściwości na podstawie ich reaktywności i/lub wyników modelowania kwantowo-chemicznego. W 2011 Caruso i Tovar zsyntetyzowali i scharakteryzowali przedstawiony poniżej związek należący do bora-acenów, który ma ciekawe właściwości fluorescencyjne. Dla związku tego wyznaczona została także struktura przestrzenna cząsteczki i odpowiadający jej kształt orbitali HOMO i LUMO.



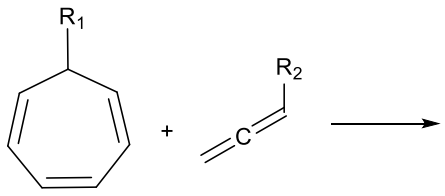
(Mes = grupa mezytylowa, czyli 2,4,6-trimetylofenylowa; czerwonym i niebieskim kolorem zaznaczono różne znaki funkcji falowej)

Szkielet tego związku zawiera m.in. układ boracykliczny:



e. (*2 m*.) Czy ten układ boracykliczny jest aromatyczny? Odpowiedź uzasadnij za pomocą tabeli sprawdzania aromatyczności/antyaromatyczności.

C. Wiele procesów cykloaddycji, które nie przebiegają w warunkach termicznych, staje się jednak możliwe w obecności odpowiednich katalizatorów. Jednym z przykładów takiej reakcji jest cykloaddycja [6+2], która (w zależności od użytych substratów) może być katalizowana np. niektórymi związkami kompleksowymi tytanu:



f. (*2 m*.) Zaproponuj wzór chemiczny produktu tej cykloaddycji (mechanizm reakcji nie jest wymagany).

ZADANIE 2

Zaskakująca reaktywność i nietypowa budowa przestrzenna

Teoria VSEPR pozwala na dosyć dokładne przewidywanie budowy przestrzennej cząsteczek i jonów, jednak występują od niej pewne wyjątki. 692 mg pewnego związku bromu z fluorem **A** reaguje w obecności światła nadfioletowego z 5,31 mmol fluoru wziętego w 5-procentowym nadmiarze, w wyniku czego powstaje 796 mg bezbarwnej cieczy **B** z wydajnością 90%. Zarejestrowano widma ^{19}F NMR związku **B** w temperaturze pokojowej i 213 K. W widmach w temperaturze pokojowej występują dwa singlety o stosunku powierzchni 4:1. W niskiej temperaturze singlet o większej intensywności ulega rozszczepieniu do dubletu, a mniej intensywny do kwintetu. Wzór sumaryczny związku **B** jest taki sam jak jego wzór empiryczny. Jądra ^{19}F wykazują spin $I = ½$ i interpretacja widm ^{19}F NMR jest analogiczna do interpretacji widm ^{1}H NMR. Ze względu na budowę elektronową i przestrzenną związku **B** na jego widmach ^{19}F NMR występują tylko rozszczepienia sygnałów wynikające ze sprzężeń między jądrami fluoru.

W wyniku reakcji związku **B** z fluorkami potasu, rubidu lub cezu powstają jonowe związki zawierające wysokosymetryczne aniony **C**. Reakcja związku **B** z solą $[KrF^+][AsF_6^-]$, wykazującą niezwykle silne właściwości utleniające, prowadzi do gazu **D** oraz soli **E** zawierającej kationy **F**. Oba rodzaje jonów występujące w soli **E** mają taką samą budowę przestrzenną jak aniony **C** i zawierają takie same ligandy.

Polecenia:

a. (*4 m.*) Podaj wzory sumaryczne związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij.

b. (*4 m.*) Zapisz wzory elektronowe Lewisa związków **A** i **B** oraz naszkicuj ich budowę przestrzenną.

c. (*3 m.*) Wyjaśnij, dlaczego w temperaturze pokojowej w widmie ^{19}F NMR związku **B** występują dwa singlety, a w temperaturze obniżonej dublet i kwintet.

d. (*4 m.*) Zaproponuj wzór sumaryczny anionów **C**. Zapisz w formie jonowej skróconej reakcję związku **B** z fluorkami metali alkalicznych i określ typy reagentów według teorii Lewisa. Skomentuj charakter związku **B** w tej reakcji w odniesieniu do jego budowy elektronowej i do definicji kwasów i zasad Lewisa.

e. (*4 m.*) Zaproponuj wzory sumaryczne substancji **D** i **E** oraz kationów **F**. Uzasadnij identyfikację substancji **D**.

f. (*6 m.*) Zapisz wzory elektronowe oraz naszkicuj i opisz budowę przestrzenną jonów **C** i **F**. Porównaj budowę przestrzenną tych jonów z przewidywaniami teorii VSEPR. Porównaj długości wiązań występujących w anionach i kationach. Uzasadnij swoją odpowiedź.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($g \cdot mol^{-1}$):
F – 19,00; Cl – 35,45; Br – 79,90; I – 126,90; At – 209,98.

ZADANIE 3

Elektrody odniesienia

Elektrody odniesienia (referencyjne) odgrywają kluczową rolę w pomiarach elektrochemicznych, charakteryzują się bowiem dobrze określonym i *stabilnym* potencjałem, względem którego mierzony jest potencjał tzw. elektrody pracującej, stanowiący źródło termodynamicznej informacji o badanym procesie elektrochemicznym.

Typowymi elektrodami odniesienia są elektrody drugiego rodzaju, których nazwa wynika z liczby granic fazowych w układzie tworzącym ich konstrukcję.

Część A

Jedną z najbardziej popularnych elektrod tego typu jest elektroda chlorosrebrowa, której schemat można przedstawić następująco:

$$\mathrm{Cl^-_{(aq)}} \,\big|\, \mathrm{AgCl_{(s)}} \,\big|\, \mathrm{Ag_{(s)}} \qquad \text{(schemat 1)}$$

Na konstrukcję takiego układu składa się drucik srebrny pokryty warstwą trudno rozpuszczalnej soli AgCl, zanurzony w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli chlorkowej (np. KCl). Równowagę redoks w takim układzie opisuje równanie:

$$\mathrm{AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}} \qquad \text{(równanie 1)}$$

Wszystkie dane w zadaniu dotyczą 298,15 K (25 °C): standardowy potencjał redukcji układu wynosi $E^o_{Ag^+/Ag} = 0{,}799\ \mathrm{V}$ (względem standardowej elektrody wodorowej), a iloczyn rozpuszczalności AgCl: $K_{\mathrm{s0(AgCl)}} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$.

Jednak w roztworach o względnie wysokim stężeniu KCl (np. $3\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$) jony $\mathrm{Ag^+}$ mogą istnieć także w postaci rozpuszczalnych form kompleksowych $\mathrm{AgCl_2^-}$ i $\mathrm{AgCl_3^{2-}}$, zgodnie z następującymi równowagami:

$$\mathrm{Ag^+ + 2Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^-} \qquad \text{(równanie 2; } \log_{10}\beta_2 = 5{,}25\text{)}$$

$$\mathrm{Ag^+ + 3Cl^- \rightleftarrows AgCl_3^{2-}} \qquad \text{(równanie 3; } \log_{10}\beta_3 = 5{,}20\text{)}$$

Uwaga: Rozważając roztwory zawierających aniony chlorkowe o wysokim stężeniu, **pomijamy** występowanie obojętnego, rozpuszczalnego kompleksu $[\mathrm{AgCl}]^0$ – którego nie należy mylić z osadem AgCl.

Uwaga: W zapisywanych wzorach oraz w trakcie obliczeń należy zastosować przybliżenie oparte na użyciu stężeń zamiast termodynamicznych aktywności jonów.

Polecenia:

a. (*2 m.*) Przyjmując, że równowaga rozpuszczalności AgCl uwzględnia jedynie przechodzenie jonów $\mathrm{Ag^+}$ i $\mathrm{Cl^-}$ do roztworu KCl, wyprowadź równanie Nernsta opisujące zależność potencjału elektrody chlorosrebrowej od stężenia jonów chlorkowych w roztworze – używając potencjału

standardowego tego ogniwa $\left(E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}}\right)$ – i sprecyzuj stosowany w praktyce warunek stałości potencjału tej elektrody w danej temperaturze.

b. (*2 m.*) Podaj zależność potencjału półogniwa chlorosrebrowego $\left(E_{\mathrm{AgCl/Ag}}\right)$ używając standardowego potencjału półogniwa srebrowego $\left(E^{o}_{\mathrm{Ag^{+}/Ag}}\right)$ i iloczynu rozpuszczalności $K_{\mathrm{s0(AgCl)}}$.

c. (*3 m.*) Wyprowadź zależność pozwalającą na obliczenie standardowego potencjału półogniwa chlorosrebrowego $\left(E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}}\right)$ i oblicz jego wartość w temperaturze $298{,}15$ K.

d. (*1 m.*) Oblicz wartość potencjału elektrody $\mathrm{Cl^{-}_{(aq)}} \mid \mathrm{AgCl_{(s)}} \mid \mathrm{Ag}$ w tej temperaturze dla $3\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ KCl.

e. (*4 m.*) Oblicz rozpuszczalność molową AgCl w $3\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ KCl – bez uwzględniania i po uwzględnieniu tworzenia się kompleksów $\mathrm{AgCl_2^{-}}$ i $\mathrm{AgCl_3^{2-}}$.

Załóż, że stężenie jonów chlorkowych nie ulega zmianie na skutek zachodzących reakcji.

f. (*2 m.*) Oblicz stężenie form $\mathrm{AgCl_2^{-}}$ i $\mathrm{AgCl_3^{2-}}$ w $3\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ KCl w którym jest zanurzona elektroda chlorosrebrowa.

Załóż, że stężenie jonów chlorkowych nie ulega zmianie na skutek zachodzących reakcji.

g. (*3 m.*) Zaproponuj praktyczny sposób wytwarzania elektrody chlorosrebrowej na drodze elektrolizy, jeśli do dyspozycji są: elektroda srebrna, wodny 3 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ roztwór KCl, elektroda platynowa i zewnętrzne źródło napięcia stałego. Podaj równania zachodzących reakcji.

h. (*2 m.*) Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności K_{s0} AgI jest zdecydowanie mniejszy od iloczynu rozpuszczalności AgCl, wykaż na podstawie równania Nernsta, czy standardowy potencjał redukcji elektrody jodosrebrowej $\left(E^{o}_{\mathrm{AgI/Ag}}\right)$ jest większy czy też mniejszy niż elektrody chlorosrebrowej $\left(E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}}\right)$.

Część B

Innym przykładem elektrody odniesienia jest elektroda rtęciowa o schemacie:

$$\mathrm{OH^{-}_{(aq)}} \mid \mathrm{HgO_{(s)}} \mid \mathrm{Hg_{(c)}} \qquad \left(E^{o}_{\mathrm{OH^{-}_{(aq)}} \mid \mathrm{HgO_{(s)}} \mid \mathrm{Hg_{(c)}}} = 0{,}098\ \mathrm{V};\ \text{schemat 2}\right)$$

Sporządzono ogniwo galwaniczne o schemacie:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}\ (0{,}67\ \mathrm{bar}) \mid \text{rozcieńczony wodny roztwór KOH} \mid \mathrm{HgO} \mid \mathrm{Hg} \qquad \text{(schemat 3)}$$

którego siła elektromotoryczna wynosi $0{,}921$ V.

<u>Polecenia:</u>

i. *(2 m.)* Napisz równania reakcji połówkowych i sumaryczne równanie reakcji biegnącej w tym ogniwie (schemat 3).

j. *(1 m.)* Oblicz wartość entalpii swobodnej (ΔG) procesu opisywanego sumarycznym równaniem reakcji w tym ogniwie (schemat 3).

k. *(1 m.)* Oblicz wartość *standardowej* entalpii swobodnej ($\Delta G°$) procesu opisywanego sumarycznym równaniem reakcji (schemat 3).

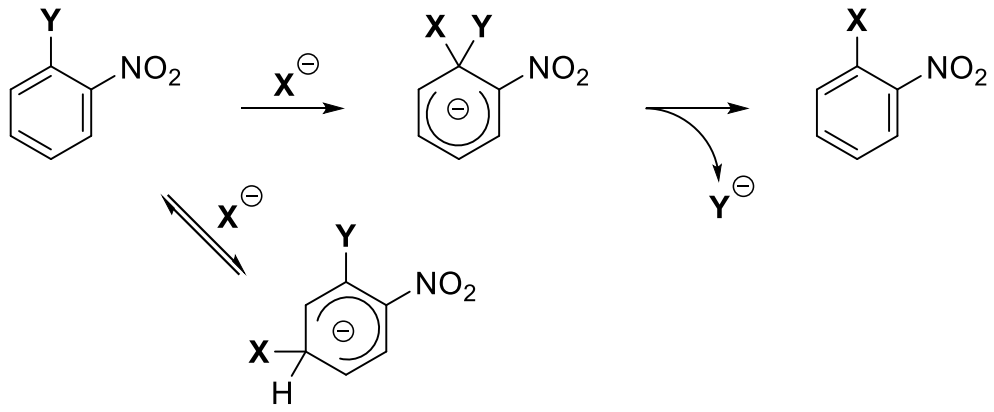
$R = 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$; $F = 96485\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; $1\ \mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}$

$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\mathrm{red}]}{[\mathrm{ox}]}\right)$; $\quad H = U + pV$; $\quad \Delta G = -nFE$; $\quad \Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$; $\quad G = H - TS$

ZADANIE 4

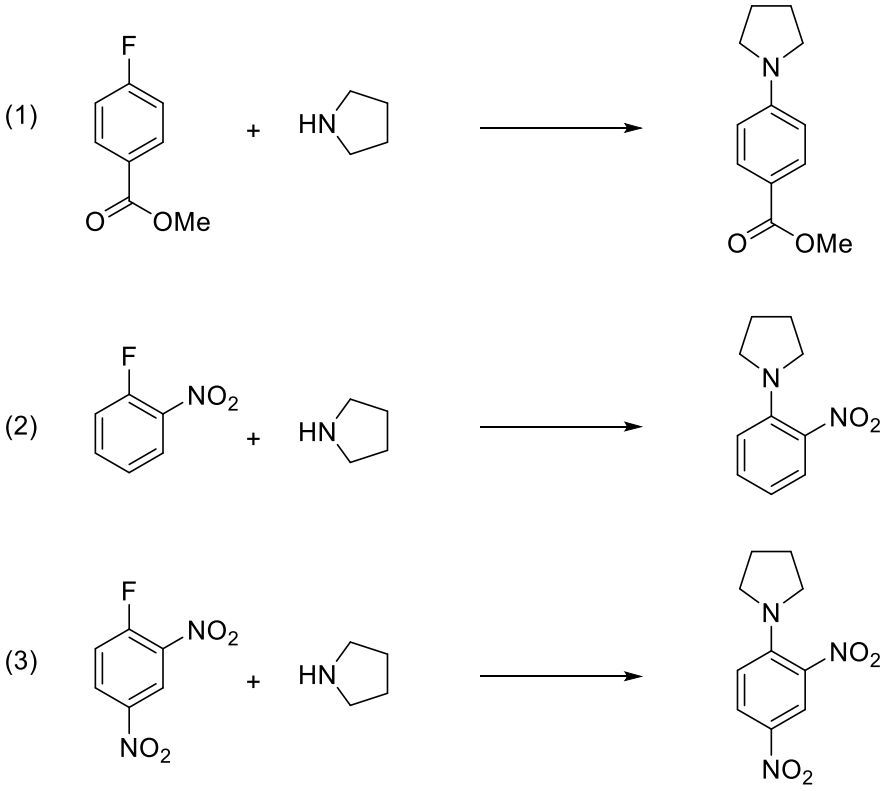
Aromatyczne podstawienie nukleofilowe

Reakcje nukleofilowego podstawienia w pierścieniu aromatycznym (S_NAr) zachodzą z udziałem związków aromatycznych zawierających w pierścieniu grupy elektronoakceptorowe, zwłaszcza grupę nitrową (NO_2). Przyłączenie czynnika nukleofilowego $\mathbf{X}^-$ może nastąpić w pozycji zajmowanej przez wodór (zwykle odwracalnie) lub przez grupę odchodzącą **Y**. Tworzy się wtedy stan przejściowy (lub związek przejściowy, gdy grupą odchodzącą jest fluorek, **Y** = F), którego rozpad z odejściem grupy **Y** daje ostateczny produkt podstawienia:



Polecenia:

a. (*3 m.*) Poniżej przedstawiono trzy przykłady reakcji S_NAr, w których atom fluoru ulega podstawieniu aminą drugorzędową (pirolidyną):



Do każdej z powyższych reakcji (1) – (3) przyporządkuj jedne z podanych niżej warunków **I – III** w ten sposób, aby każda reakcja mogła zajść z dobrą wydajnością (*uwaga*: *każdego zestawu warunków można użyć tylko raz*):

I. Na_2CO_3, CH_3CN, 25 °C, 2 godz.;

II. K_2CO_3, DMSO, 140 °C, 16 godz.;

III. K_2CO_3, DMSO, 100 °C, 2 godz.

DMSO = dimetylosulfotlenek, $CH_3S(O)CH_3$ (polarny, wysokowrzący rozpuszczalnik)

b. (*4 m.*) Spośród wymienionych poniżej czynników **I–VI**, wskaż dokładnie dwa, które sprawiają, że anion fluorkowy jest bardzo dobrą grupą odchodzącą w reakcjach S_NAr:

I. Obecność 3 wolnych par elektronowych na atomie fluoru

II. Efekt rezonansowy

III. Małe rozmiary atomu fluoru

IV. Znaczna polaryzowalność atomu fluoru

V. Efektywne nakładanie orbitali *p* fluoru i węgla

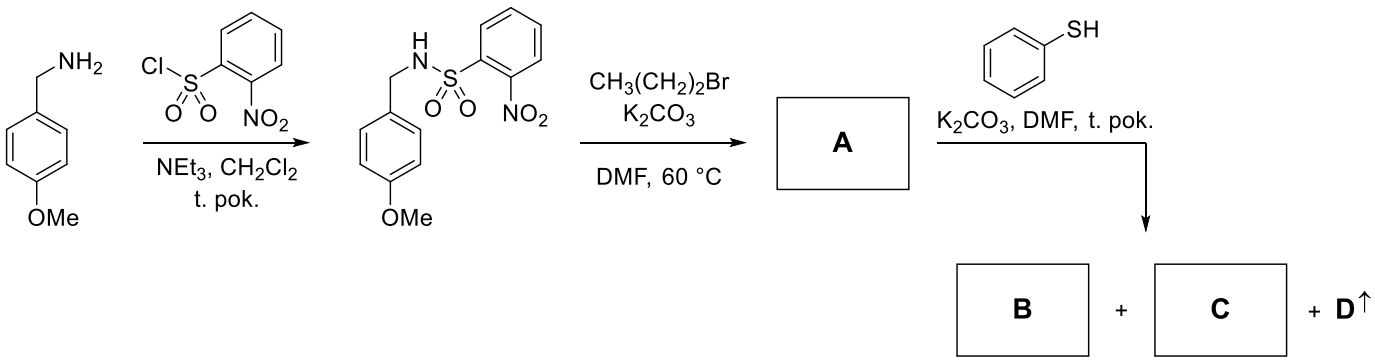
VI. Efekt indukcyjny związany ze znaczną elektroujemnością fluoru

c. (*3 m.*) Dla związku przejściowego powstającego przez przyłączenie pirolidyny, zdeprotonowanej na atomie azotu, do 2-nitrofluorobenzenu, narysuj strukturę rezonansową, wyjaśniającą, dlaczego grupa nitrowa dobrze stabilizuje ładunek ujemny w pierścieniu aromatycznym.

d. (*14 m.*) Oprócz otrzymywania pochodnych nitrozwiązków aromatycznych, reakcje S_NAr mają zastosowanie w projektowaniu nowych grup zabezpieczających oraz w syntezie amidów. Dotyczy to zwłaszcza reakcji, w których grupą odchodzącą jest grupa sulfonylowa ($-SO_2R$).

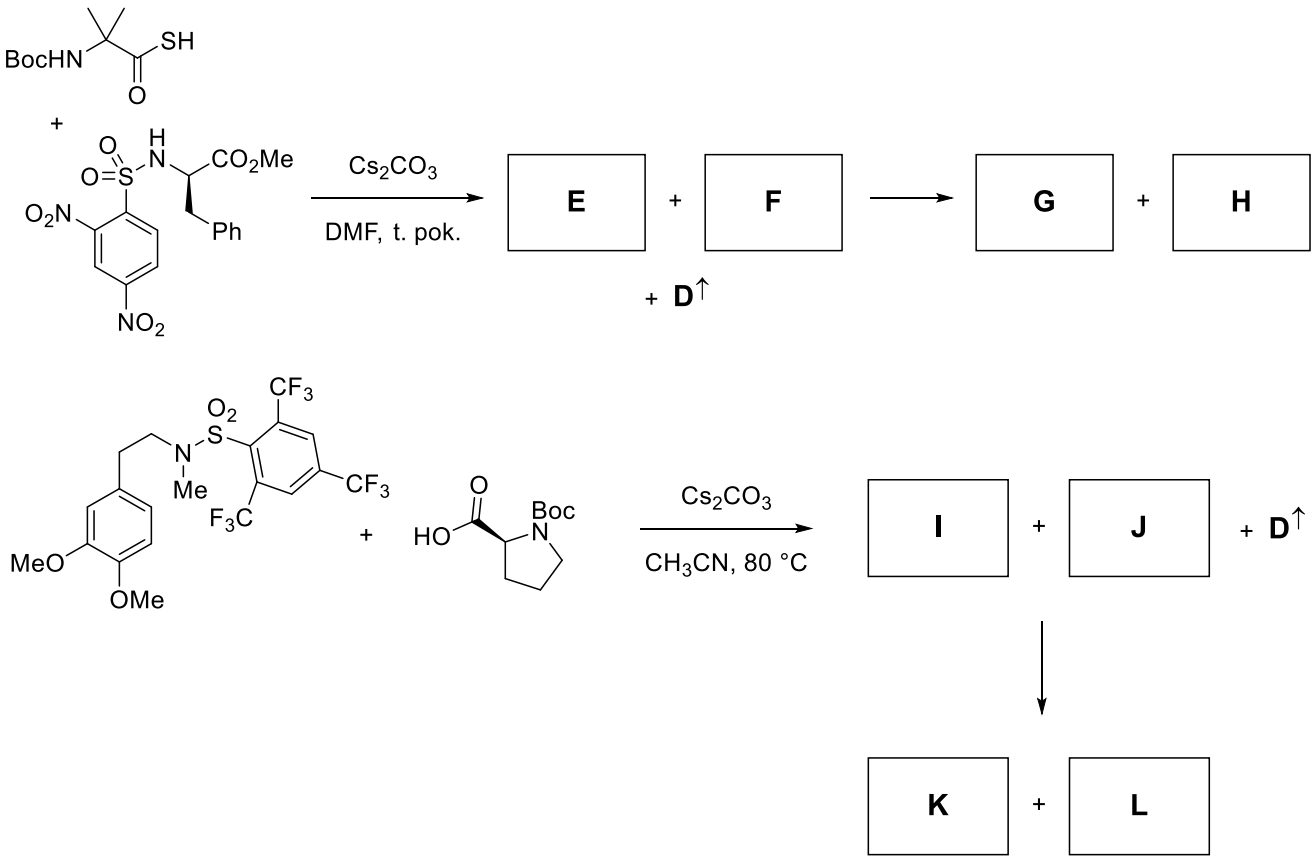
W poniższej syntezie, zabezpieczenie grupy aminowej grupą 2-nitrobenzenosulfonylową (Ns) pozwoliło przeprowadzić alkilowanie aminy w sposób selektywny, tzn. unikając dwu- i trzykrotnego alkilowania grupy aminowej. Odbezpieczenie końcowego produktu zachodzi w łagodnych warunkach dzięki zastosowaniu silnego, siarkowego nukleofila. Lotny związek **D** zawiera ok. 50% siarki. Związek **C** jest pochodną nitrobenzenu. Podaj wzory strukturalne związków **A – C** oraz wzór sumaryczny związku **D**.

DMF = *N*,*N*-dimetyloformamid (polarny, wysokowrzący rozpuszczalnik)



A, **B**, **C** – po 4 m, **D** – 2 m.

e. (*8×2 m.*)W poniższych syntezach peptydów podaj wzory strukturalne związków **E – L**. Substancje **E** i **F** to związki pośrednie, które nie są wydzielane z mieszaniny reakcyjnej, ale reagują ze sobą dalej, dając końcowe produkty **G** i **H**. To samo dotyczy związków **I** i **J**, dających ostatecznie produkty **K** i **L**.



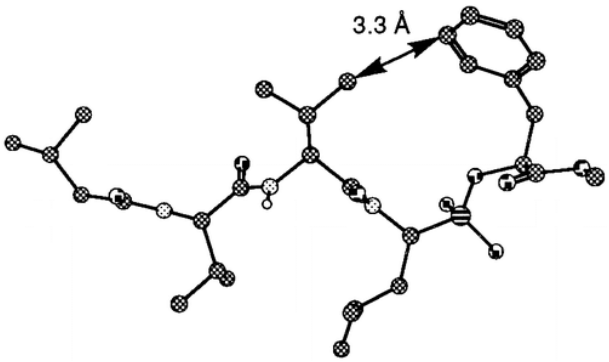
Dodatkowe uwagi:

- nie trzeba uwzględniać stereochemii,
- Boc = *tert*-butoksykarbonyl, $(CH_3)_3COC(=O)$- (grupa zabezpieczająca),
- w odpowiedziach można używać skrótów takich jak Ns, Boc, itp.

ZADANIE 5

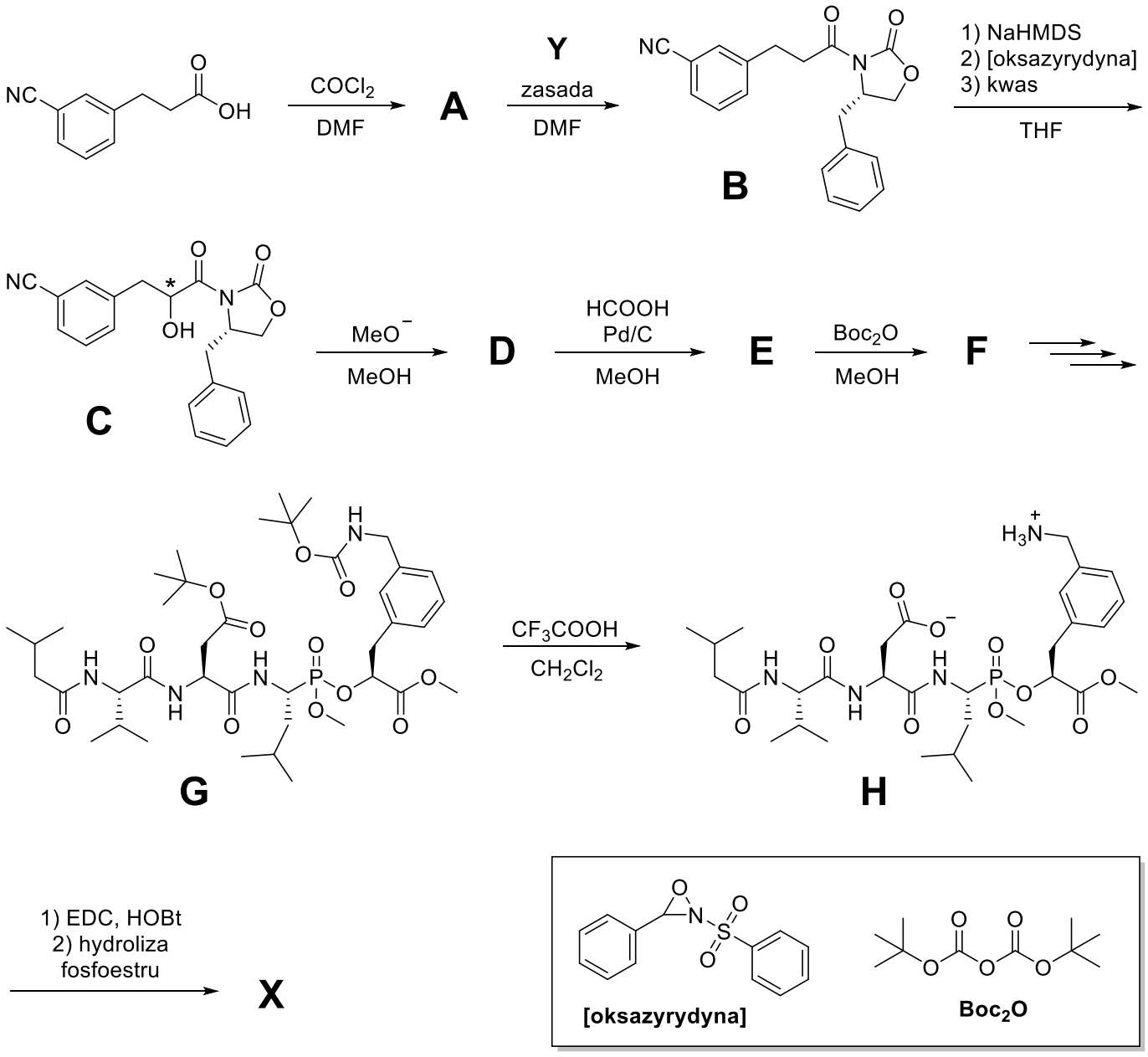
Makrocykliczny peptydomimetyk

Jedną ze strategii optymalizacji struktury inhibitorów reakcji enzymatycznych, jest ich zablokowanie w konformacji aktywnej. Przykładem takiego podejścia jest modyfikacja inhibitora penicylopepsyny (Rys. 1), który po przekształceniu w makrocykliczny analog **X**, zwiększył swoją aktywność ponad 400-krotnie.



Rys. 1. Model przestrzenny inhibitora penicylopepsyny w konformacji aktywnej.

Punktem startowym syntezy związku **X** był kwas 3-(*m*-cyjanofenylo)propanowy, który na drodze kilkuetapowych przekształceń poddano stereoselektywnej α-hydroksylacji z zastosowaniem pomocnika chiralnego **Y**, przekształcono w ester metylowy, a następnie wykorzystano do syntezy peptydofosfonianu **G**. Po usunięciu grup ochronnych, związek **H** poddano makrocyklizacji i hydrolizie ugrupowania fosfoestrowego, uzyskując pożądany analog **X**.



Informacje dodatkowe:

- NaHMDS [bis(trimetylosililo)amidek sodu] jest silną, nienukleofilową zasadą;
- EDC [1-etylo-3-(dimetyloaminopropylo)karbodiimid] oraz HOBt [1-hydroksybenzotriazol] są reagentami wykorzystywanymi do aktywacji kwasów karboksylowych w syntezie amidów i estrów;
- pomocnik chiralny to chiralna grupa tymczasowo wprowadzana do cząsteczki w celu kontrolowanego wyindukowania nowego centrum stereogenicznego;

Polecenia:

a. (*6 m*.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **D**, **E**, **F** oraz **Y** z uwzględnieniem stereochemii.

Uwaga*:* Związek **C** powstaje jako czysty optycznie diastereoizomer i konfiguracja jego atomu węgla w pozycji α nie ulega zmianie w dalszych etapach syntezy.

Struktura związku **C** na powyższym schemacie nie uwzględnia konfiguracji na nowopowstałym centrum stereogenicznym – **uwzględnij ją** w strukturach związków **D**, **E** oraz **F**.

b. (*3 m*.) Uzupełnij wzór szkieletowy związku **X** z uwzględnieniem stereochemii.

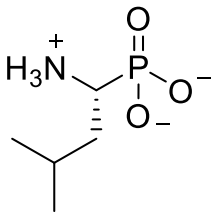
Uwaga: szablon w karcie odpowiedzi nie zawiera atomów tlenu i azotu wchodzących w skład pierścienia makrocyklicznego – należy je umieścić w odpowiednich pozycjach.

c. (*4 m*.) Zaproponuj mechanizm reakcji przekształcenia związku **B** w związek **C**, wiedząc że w kluczowym etapie następuje atak nukleofilowy enolanu/karboanionu na elektrofilowy atom tlenu oxazyrydyny, z jednoczesnym zerwaniem wiązania tlen-azot.
Podaj z czego wynika stereoselektywność przekształcenia **B** → **C**?
Uwaga*:* dla uproszczenia zapisu, pomiń stereochemię i oznacz pomocnik chiralny jako **Y**, a zasadę jako **Z:** Ruch elektronów zilustruj za pomocą odpowiednich strzałek.

d. (*2 m*.) Podaj jakie produkty (oprócz związku **H**) powstają podczas reakcji usuwania grup ochronnych ze związku **G**.

e. (*2 m*.) Jakim wkładem (entalpowym czy entropowym) do standardowej entalpii swobodnej reakcji tworzenia kompleksu związku **X** z penicylopepsyną można wytłumaczyć obniżenie jego stałej dysocjacji (przesunięcie równowagi w stronę kompleksu) w porównaniu do niecyklicznego inhibitora?

f. (*3 m*.) Wchodzący w skład związku **X** aminofosfonian (przedstawiony na poniższym rysunku) jest mimetykiem naturalnego aminokwasu *L*-leucyny. Przypisz konfigurację absolutną *R*/*S* atomu węgla w pozycji α i porównaj ją z konfiguracją absolutną *L*-leucyny. Wyjaśnij przyczynę ewentualnych różnic.

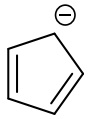
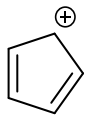


ETAP II 31.01.2025

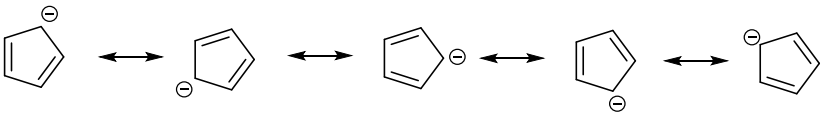
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

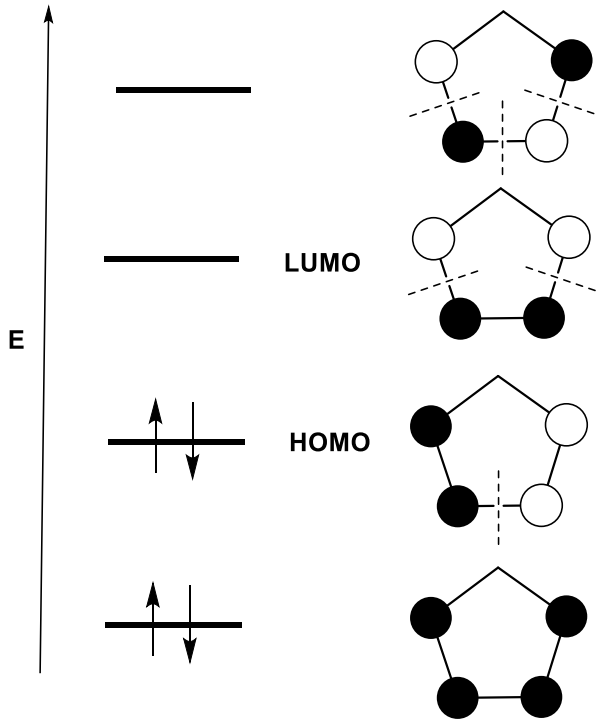
Struktura	Czy jest cykliczny (tak/nie)	Wiązania π (tak/nie))	Liczba wolnych par elektronów π	Liczba elektronów π	Czy jest aromatyczny?	Czy jest antyaromatyczny?
	tak	tak	0	4	nie	nie
	tak	tak	1	6	tak	nie
	tak	tak	0	4	nie	tak

- związek niearomatyczny

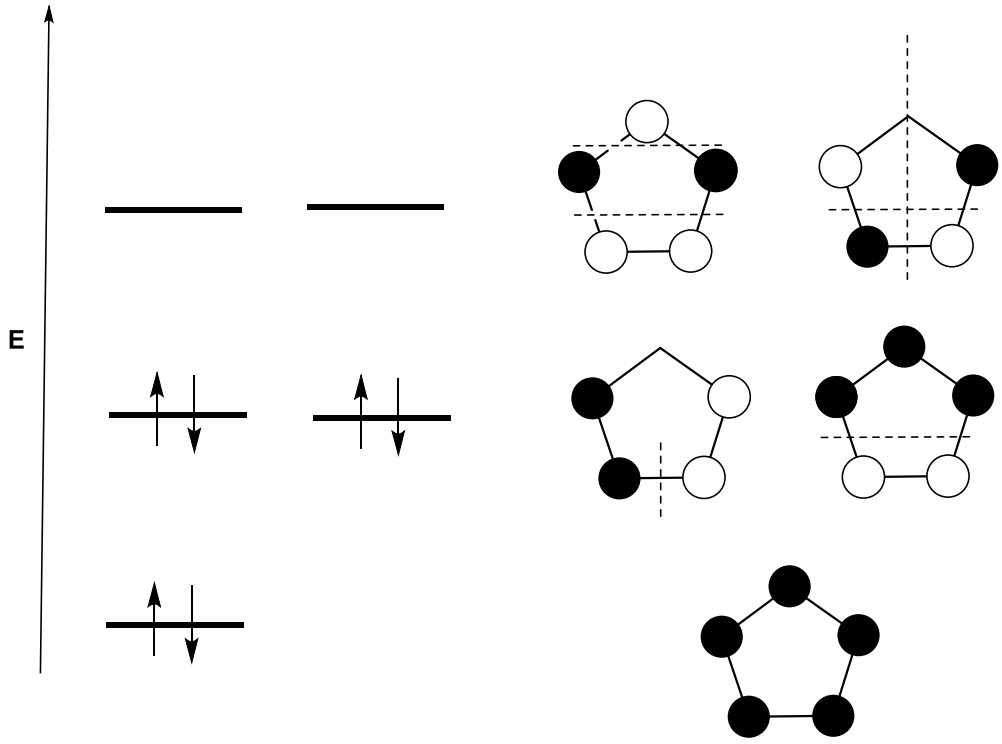


- układ antyaromatyczny

b. Cyklopentadien nie ma sprzężonego układu wiązań podwójnych w całym układzie cyklicznym, więc jego układ orbitali molekularmych będzie przypominał układ orbitali molekularnych 1,3-butadienu.

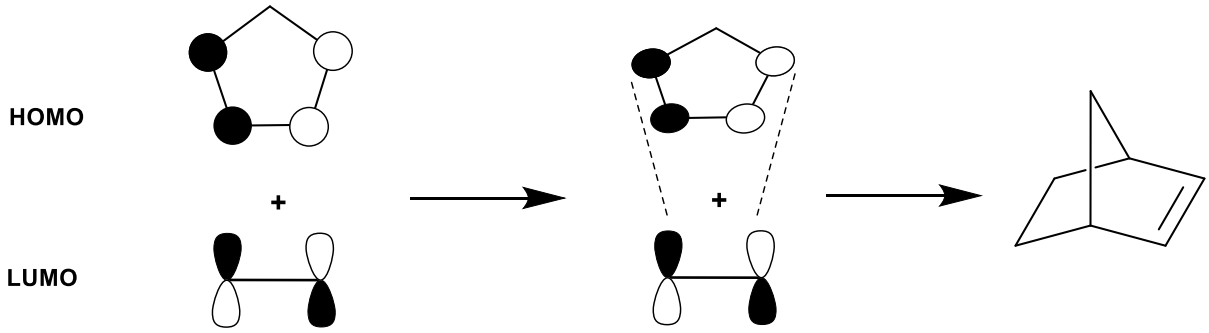


Anion cyklopentadienylowy jest związkiem aromatycznym, tak więc wszystkie orbitale molekularne powstałe z orbitali atomowych *p* są dwukrotnie zdegenerowane, oprócz pierwszego.

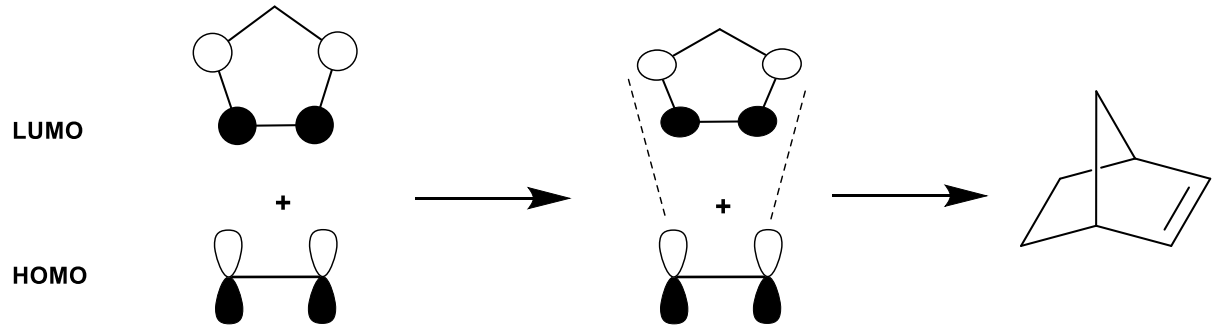


Kation cyklopentadienylowy jest związkiem antyaromatycznym, tak więc wszystkie orbitale molekularne powstałe z orbitali atomowych p są również dwukrotnie zdegenerowane, oprócz pierwszego.

c.

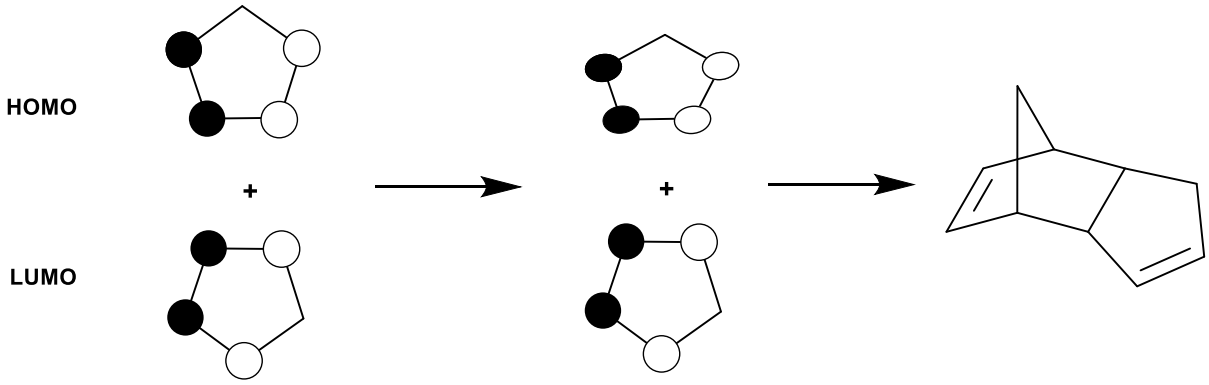


lub



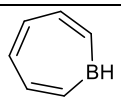
Orbitale atomowe *p*, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

d.



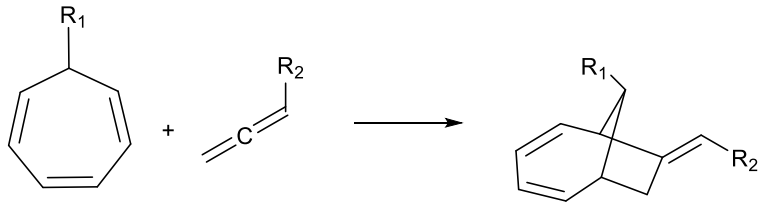
Orbitale atomowe *p*, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

e.

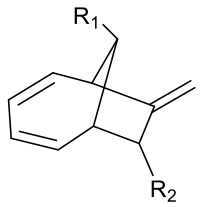
Struktura	Czy jest cykliczny (tak/nie)	Wiązania π (tak/nie))	Liczba wolnych pary elektronów π	Liczba elektronów π	Czy jest aromatyczny?	Czy jest antyaromatyczny?
	tak	tak	0	6	tak	nie

Układ ten jest cykliczny, ma układ sprzężonych wiązań podwójnych (w który włączają się wolne orbitale p atomów boru) oraz ma 6 elektronów π, czyli spełnia regułę Hückla 4n+2 dla n = 1. W związku z tym jest prawdopodobnie aromatyczny.

f.



Drugim możliwym produktem, który jednak nie powstaje w tej reakcji, jest związek:



Punktacja:

a. Za poprawne wypełnienie tabeli.	3 × 1 m.
Za poprawne narysowanie struktur rezonansowych dla związku aromatycznego.	1 – 0 m.
b. Za prawidłowy schemat orbitali.	2 × (2 – 1 – 0) m.
Za poprawne umieszczenie elektronów.	2 × (1 – 0) m.
c. Za prawidłowy schemat orbitali.	2 – 1 – 0 m.
Za prawidłowy schemat produktu.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
d. Za prawidłowy schemat orbitali	2 – 1 – 0 m.
za prawidłowy schemat produktu.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz.	1 – 0 m.
e. Za prawidłowe określenie aromatyczności.	1 – 0 m.
Za prawidłowe uzasadnienie.	1 – 0 m.
f. Za prawidłowy wzór związku.	2 – 0 m.
RAZEM	**22 m.**

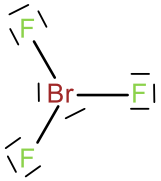
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Reakcję związku **A** z fluorem można zapisać jako

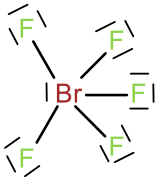
$BrF_n + k\ F_2 \rightarrow BrF_{n+2k}$

Z informacji o stosunku powierzchni sygnałów w widmie ^{19}F NMR można przypuszczać, że $n + 2k = 5$. Zatem liczby naturalne n i k mogą przyjmować wartości odpowiednio 1 i 2 lub 3 i 1. Na podstawie stechiometrii powyższej reakcji możemy policzyć masę molową związku **A**. W przypadku $k = 2$ $M_{\mathbf{A}} = \frac{692\ \text{mg}\cdot 2}{5{,}31\ \text{mmol}/1{,}05} = 274\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i po odjęciu od tej liczby masy molowej fluoru ($n = 1$) otrzymujemy 255 g·mol^{-1}, co nie odpowiada żadnemu chlorowcowi. W przypadku $k = 1$ $M_{\mathbf{A}} = \frac{692\ \text{mg}\cdot 1}{5{,}31\ \text{mmol}/1{,}05} = 137\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i po odjęciu trzech mas molowych fluoru ($n = 3$) otrzymujemy 80 g·mol^{-1}, co odpowiada w przybliżeniu bromowi. Zatem związek **A** to BrF_3, a związek **B** to BrF_5.

b. Wzory elektronowe Lewisa:

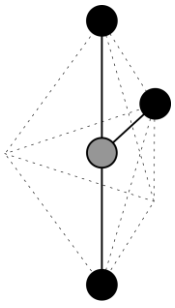


A

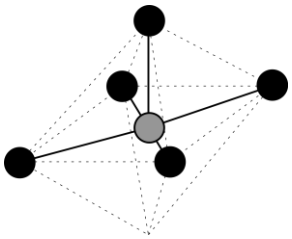


B

Zgodnie z modelem VSEPR związki **A** i **B** są odpowiednio układami AX_3E_2 i AX_5E i mają budowę w kształcie litery T i piramidy o podstawie kwadratu. *Ze względu na silniejsze odpychanie między wolnymi parami elektronowymi a wiążącymi parami elektronowymi niż między wiążącymi parami elektronowymi kąty pomiędzy dwoma ligandami w układzie AX_3E_2 są nieco mniejsze niż 90°, a kąty między ligandem wierzchołkowym a ligandami ekwatorialnymi w układzie AX_5E są nieco mniejsze niż 90°.*



A



B

c. Na widmach ^{19}F NMR ciekłego związku **B** występują dwa sygnały, ponieważ ligandy ekwatorialne i ligand wierzchołkowy nie są równocenne chemicznie. W niskiej temperaturze wymiana pozycji fluorów na skutek pseudorotacji jest wolna i obserwowane są sprzężenia nierównocennych chemicznie jąder fluoru. Sygnał pochodzący od wierzchołkowego jądra fluoru

jest rozszczepiony do kwintetu, bo jądro to jest sprzężone z czterema jądrami ekwatorialnymi. Sygnał od jąder ekwatorialnych jest rozszczepiony do dubletu, ponieważ są one sprzężone z jednym wierzchołkowym jądrem fluoru. W temperaturze pokojowej występuje na tyle szybka wymiana ekwatorialnych jąder fluoru, że na widmie nie jest obserwowane sprzężenie między jądrami fluoru i widoczne są dwa singlety. *Sprzęganie jądra z n innymi jądrami, które są równocenne chemicznie i mają spin I, powoduje powstanie multipletu o multipletowości 2nI+1.*

d. Aniony **C** powstają w reakcji fluorków MaF, gdzie Ma oznacza K, Rb lub Cs, z BrF_5. Zatem wzór sumaryczny anionów **C** to najprawdopodobniej BrF_6^-. Taki wzór jest potwierdzony przez informację z zadania, że aniony **C** mają taką samą strukturę jak kationy **F** i aniony AsF_6^-.

Równanie reakcji:

$$F^- + BrF_5 \rightarrow BrF_6^-$$

W tej reakcji aniony fluorkowe są zasadą Lewisa, fluorek bromu(V) jest kwasem Lewisa, a anion heksafluorobromianowy(V) jest adduktem Lewisa.

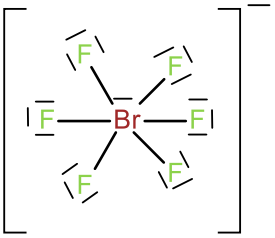
Fakt, że BrF_5 reaguje jak kwas Lewisa jest bardzo ciekawy i nieco zaskakujący, ponieważ posiada on wolną parę elektronową, a mimo to jest akceptorem pary elektronowej od anionu fluorkowego, co oznacza, że posiada również lukę elektronową.

e. Wzory sumaryczne:

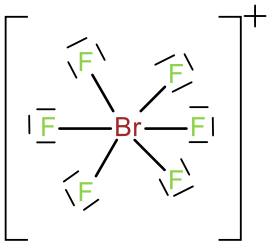
D	Kr
E	BrF_6AsF_6 lub $[BrF_6^+][AsF_6^-]$ lub $AsBrF_{12}$
F	BrF_6^+

Substancją **D** musi być krypton. Według informacji podanych w zadaniu, związek $[KrF^+][AsF_6^-]$ wykazuje bardzo silne właściwości utleniające. Wynikają one z tego, że krypton występuje w nim na +2 stopniu utlenienia, a w wyniku reakcji ulega redukcji do Kr^0.

f. Wzory elektronowe Lewisa:



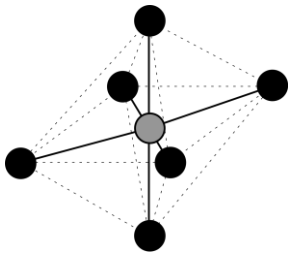
C



F

Z treści zadania wynika, że oba jony mają taką samą budowę przestrzenną, która opisana jest jako wysokosymetryczna. Świadczy to o tym, że mają one budowę oktaedryczną przedstawioną na rysunku poniżej. Jest to o tyle zaskakujące, że anion **C** posiada wolną parę elektronową i jego

budowa przestrzenna nie jest zgodna z modelem VSEPR. W przypadku kationu **F** budowa rzeczywista jest zgodna z przewidywaniami teorii VESPR.



Wiązania Br−F w anionie **C** są dłuższe niż w kationie **F**. Jest to spowodowane tym, że wokół rdzenia atomowego bromu w anionie **C** jest para elektronowa, która odpycha elektrostatycznie ligandy fluorkowe.

*Z reguły w związkach, w których centrum koordynacji jest pierwiastkiem z bloku p wolne pary elektronowe są aktywne strukturalnie, jednak zdarzają się sytuacje, gdy nie są one aktywne strukturalnie. Anion **C** jest jednym z takich przykładów. Jest to tłumaczone tym, że wokół rdzenia atomowego bromu nie ma miejsca na wolną parę elektronową, gdy jest wokół niego 6 ligandów fluorkowych. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wskazują na to, że w wiązania Br−F zaangażowane są wyłącznie orbitale 4p bromu, a wolna para elektronowa znajduje się na orbitalu 4s. W przypadku kationu **F** w wiązania Br−F zaangażowane są zarówno orbitale 4s jak i 4p bromu.*

*Długości wiązań Br−F w anionach **C** i kationach **F** wynoszą odpowiednio 1,85 i 1,69 Å.*

Punktacja:

a. Za poprawne wzory sumaryczne związków **A** i **B**.	2 × (1 – 0) m.
Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1– 0) m.
b. Za poprawne wzory elektronowe związków **A** i **B**.	2 × (1 – 0) m.
Za poprawne rysunki budowy przestrzennej związków **A** i **B**.	2 ×(1 – 0,5 – 0) m.
c. Za poprawne wyjaśnienie liczby sygnałów bez uwzględnienia multipletowości.	1 – 0,5 – 0 m.
Za poprawne wyjaśnienie multipletowości w niskiej temperaturze.	1 – 0,5 – 0 m.
Za poprawne wyjaśnienie multipletowości w temperaturze pokojowej.	1 – 0,5 – 0 m.
d. Za poprawny wzór sumaryczny anionów **C**.	1 – 0 m.
Za poprawne równanie reakcji prowadzącej do anionów **C** w formie jonowej skróconej.	1 – 0 m.
Za poprawne określenie charakteru reagentów według teorii kwasów i zasad Lewisa.	1 – 0 m.
Za poprawny komentarz dotyczący charakteru związku **B** w reakcji w odniesieniu do jego budowy elektronowej.	1 – 0,5 – 0 m.
e. Za poprawne wzory sumaryczne **D**-**F**.	3 × (1 – 0) m.
Za poprawne uzasadnienie identyfikacji kryptonu (**D**).	1 – 0 m.
f. Za poprawne wzory elektronowe jonów **C** i **F**.	2 × (1 – 0) m.
Za poprawne określenie i szkic budowy przestrzennej tych jonów.	2 – 1 – 0 m.
Za poprawne porównanie budowy obu jonów z przewidywaniami teorii VSEPR.	2 × (0,5 – 0) m.
Za poprawne porównanie długości wiązań z uzasadnieniem.	1 – 0 m.
RAZEM	**25 m.**

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln[\mathrm{Cl^-}]$$

Gdzie za z (liczbę moli elektronów) – zgodnie z równaniem reakcji – przyjęto 1.

Zgodnie z zapisanym wyżej równaniem Nernsta półogniwa chlorosrebrowego, jego potencjał połówkowy – *w ustalonej temperaturze* – jest funkcją wyłącznie stężenia jonów chlorkowych – ponieważ R, T oraz $E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}}$ mają wartość stałą.

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln[\mathrm{Cl^-}] \Longrightarrow E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = f([\mathrm{Cl^-}])$$

Stężenie jonów chlorkowych w roztworze jest wartością stałą (co ujęto również w treści zadania), tym samym potencjał połówkowy elektrody chlorosrebrowej także charakteryzuje się stabilnością – co umożliwia zastosowanie jej jako elektrody odniesienia.

W praktyce osiąga się to poprzez zamknięcie elektrody srebrnej pokrytej chlorkiem srebra w rurce szklanej wypełnionej wodnym roztworem chlorku potasu, a porowaty filtr umieszczony blisko końcówki elektrody umożliwia ustanowienie ciekłego kontaktu między mierzonym roztworem a roztworem elektrolitu w równowadze z chlorkiem srebra pokrywającym powierzchnię srebra.

b. Elektrodę chlorosrebrową można rozważać jako elektrodę srebrową pierwszego rodzaju, gdzie jony srebra są związane również równowagą tworzenia się osadu chlorku srebra. Tym samym wyrażenie na potencjał połówkowy elektrody chlorosrebrowej można przedstawić po prostu jako równanie Nernsta elektrody srebrowej pierwszego rodzaju.

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]}$$

W powyższym wyrażeniu stężenie jonów srebra związane są z równowagą wytrącania osadu, która to wyrażana jest poprzez iloczyn rozpuszczalności.

$$K_{\mathrm{s0(AgCl)}} = [\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]$$

Łącząc te wyrażenia, otrzymujemy ostateczne równanie.

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{[\mathrm{Cl^-}]}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}$$

c. Powyższe równanie możemy rozwinąć, a po rozpisaniu logarytmu można zauważyć, że zaznaczony fragment jest stały (w danej temperaturze) i stanowi ***standardowy potencjał półogniwa chlorosrebrowego*** (co można zauważyć również poprzez porównanie otrzymanego wyrażenia z równaniem Nernsta z podpunktu ***a.***).

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{[\mathrm{Cl^-}]}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}} - \frac{RT}{F}\ln[\mathrm{Cl^-}]$$

Podstawiając dane liczbowe, otrzymujemy:

$$E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}} =$$

$$= 0{,}799\ \mathrm{V} - \frac{8{,}3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\cdot 298{,}15\ \mathrm{K}}{96485\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}}\cdot\ln\frac{1}{1{,}77\cdot 10^{-10}} = 0{,}222\ \mathrm{V}$$

d.

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln[\mathrm{Cl^-}] =$$

$$= 0{,}222\ \mathrm{V} - \frac{8{,}3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\cdot 298{,}15\ \mathrm{K}}{96485\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}}\cdot\ln 3 = 0{,}194\ \mathrm{V}$$

Wynik można też otrzymać na innej drodze:

$$E_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{[\mathrm{Cl^-}]}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}} =$$

$$= 0{,}799\ \mathrm{V} - \frac{8{,}3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\cdot 298{,}15\ \mathrm{K}}{96485\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}}\cdot\ln\frac{3}{1{,}77\cdot 10^{-10}} = 0{,}194\ \mathrm{V}$$

e. Bez uwzględniania reakcji kompleksowania:

$$K_{\mathrm{s0(AgCl)}} = [\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}] = S\cdot(S + [\mathrm{Cl^-}]_{\mathrm{KCl}}) \approx S\cdot[\mathrm{Cl^-}]_{\mathrm{KCl}}$$

$$S = \frac{1{,}77\cdot 10^{-10}}{3} = 5{,}90\cdot 10^{-11}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

Z uwzględnieniem reakcji kompleksowania:

Rozpuszczalność można utożsamić z sumą stężeń wszystkich rozpuszczalnych form srebra. Zgodnie z przybliżeniem, jony chlorkowe pochodzą głównie z chlorku srebra, a ich stężenie przyjmuje się jako niezmienione, tzn. $[\mathrm{Cl^-}] \approx [\mathrm{Cl^-}]_{\mathrm{KCl}} = 3\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$.

$$S = [\mathrm{Ag^+}] + [\mathrm{AgCl_2^-}] + [\mathrm{AgCl_3^{2-}}]$$

Stężenie jonów srebra można wyrazić poprzez równowagę opisaną iloczynem rozpuszczalności.

$$[\mathrm{Ag^+}] = \frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{[\mathrm{Cl^-}]} \approx \frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{[\mathrm{Cl^-}]_{\mathrm{KCl}}}$$

Stężenia poszczególnych kompleksów można wyrazić następująco:

$$[\mathrm{AgCl_2^-}] = \beta_2[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^2 \approx \beta_2[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^2_{\mathrm{KCl}}$$

$$[\mathrm{AgCl_3^{2-}}] = \beta_3[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^3 \approx \beta_3[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^3_{\mathrm{KCl}}$$

Podstawiając wyrażenie otrzymane na podstawie iloczynu rozpuszczalności do wyrażeń otrzymanych na podstawie stałych trwałości kompleksów otrzymuje się ostateczne wyrażenie na rozpuszczalność:

$$S = \frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{[\mathrm{Cl^-}]} + \beta_2 K_{\mathrm{s0(AgCl)}}[\mathrm{Cl^-}] + \beta_3 K_{\mathrm{s0(AgCl)}}[\mathrm{Cl^-}]^2$$

$$S = \frac{1{,}77\cdot 10^{-10}}{3} + 10^{5{,}25}\cdot 1{,}77\cdot 10^{-10}\cdot 3 + 10^{5{,}20}\cdot 1{,}77\cdot 10^{-10}\cdot 9 = 3{,}47\cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

Powstawanie kompleksowych związków srebra jest przyczyną diametralnie większej rozpuszczalności niż wynikałoby to tylko z rozważania rozpuszczalności osadu.

f. Korzystając ze wzorów wyprowadzonych w poprzednim podpunkcie i odpowiednich założeń:

$$[\mathrm{Ag^+}] = \frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{[\mathrm{Cl^-}]} \approx \frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{[\mathrm{Cl^-}]_{\mathrm{KCl}}}$$

$$[\mathrm{AgCl_2^-}] = \beta_2[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^2 \approx \beta_2[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^2_{KCl} = \beta_2 K_{\mathrm{s0(AgCl)}}[\mathrm{Cl^-}] = 10^{5{,}25} \cdot 1{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot 3$$
$$= 9{,}44 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

$$[\mathrm{AgCl_3^{2-}}] = \beta_3[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^3 \approx \beta_3[\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]^3_{KCl} = \beta_3 K_{\mathrm{s0(AgCl)}}[\mathrm{Cl^-}]^2 = 10^{5{,}20} \cdot 1{,}77 \cdot 10^{-10} \cdot 9$$
$$= 2.52 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

Jak widać, narzucone w treści zadania założenie, że zachodzące reakcje nie wpływają znacząco na stężenie jonów chlorkowych w danym roztworze jest słuszne.

g. Używając materiałów podanych w treści zadania można wytworzyć elektrodę chlorosrebrową na drodze elektrolitycznej. Po zanurzeniu obu elektrod (srebrnej i platynowej) w danym roztworze KCl, za pomocą zewnętrznego źródła napięcia należy wytworzyć odpowiedną różnicę potencjałów pomiędzy nimi – tak, aby na elektrodzie platynowej będącej elektrodą o niższym potencjale elektrycznym (katodzie) wydzielał się wodór:

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

lub $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

a na elektrodzie Ag o wyższym potencjale (anodzie) zachodzić będzie utlenianie metalicznego srebra do jonów Ag^+, które z kontakcie z jonami Cl^- obecnymi w roztworze wytworzą cienką warstwę („film") AgCl przylegający do powierzchni Ag:

$2Ag(s) + 2\ Cl^- \rightarrow 2AgCl + 2e^-$

h.

$$E^{\mathrm{o}}_{\mathrm{AgCl/Ag}} = E^{o}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}$$

$$E^{\mathrm{o}}_{\mathrm{AgI/Ag}} = E^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Ag^+/Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgI)}}}$$

Rozważania można prowadzić na oddzielnych wyrażeniach lub też po ich połączeniu, na przykład poprzez różnicę.

$$E^{\mathrm{o}}_{\mathrm{AgCl/Ag}} - E^{o}_{\mathrm{AgI/Ag}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgI)}}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{K_{\mathrm{s0(AgCl)}}}{K_{\mathrm{s0(AgI)}}}$$

$$K_{AgCl} > K_{AgI} \Rightarrow \ln\frac{K_{AgCl}}{K_{AgCl}} > 0 \qquad \frac{RT}{F}\ln\frac{K_{\mathrm{AgCl}}}{K_{\mathrm{AgCl}}} > 0 \Rightarrow E^{o}_{\mathrm{AgCl/Ag}} > E^{o}_{\mathrm{AgI/Ag}}$$

W ramach tego sposobu można również odnieść się do różnicy w stężeniu jonów srebra przy tych samych stężeniach anionów (odpowiednio I^- oraz Cl^-, rozważamy bowiem potencjały standardowe) w poszczególnych elektrodach.

Dla zainteresowanych: iloczyn rozpuszczalności AgI wynosi $8{,}52 \cdot 10^{-17}$ – a standardowy potencjał redukcji elektrody jodosrebrowej wynosi $E^{o}_{\mathrm{AgI/Ag}} = -0{,}152\ \mathrm{V}$ ($T = 298{,}15\ \mathrm{K}$) – co można również obliczyć stosując postępowanie analogiczne do tego, przedstawionego w podpunkcie ***c.***

i. Zgodnie z konwencją – po lewej stronie zapisu umieszczona jest anoda, tym samym reakcje połówkowe są następujące:

$$\mathrm{H_{2(g)}} + 2\mathrm{OH^-_{(aq)}} \rightarrow \mathrm{H_2O_{(c)}} + 2\mathrm{e^-}$$

$$\mathrm{HgO_{(s)}} + \mathrm{H_2O_{(c)}} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Hg_{(c)}} + 2\mathrm{OH^-_{(aq)}}$$

Po zsumowaniu otrzymujemy więc reakcję sumaryczną:

$$\mathrm{HgO_{(s)}} + \mathrm{H_{2(g)}} \rightarrow \mathrm{Hg_{(c)}} + \mathrm{H_2O_{(c)}}$$

j. Na podstawie podanej siły elektromotorycznej otrzymanego ogniwa galwanicznego ($E = 0{,}921\ \mathrm{V}$) możemy obliczyć wartość entalpii swobodnej (ΔG) rozważanego procesu.

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 0{,}921 = -177725\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} \cong -177{,}73\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

k. Obliczenie *standardowej* wartości entalpii swobodnej ($\Delta G°$) jest możliwe poprzez rozważenie równania łączącego wartość entalpii swobodnej procesu ze standardową wartością entalpii swobodnej poprzez iloraz reakcji – w tym przypadku, reakcji sumarycznej zachodzącej w ogniwie.

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \Rightarrow \Delta G° = \Delta G - RT \ln Q$$

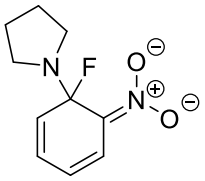
$$\Delta G° = \Delta G - RT \ln \frac{1}{\frac{p_{H_2}}{p_0}} = -177725 - 8{,}3145 \cdot 298{,}15 \cdot \ln \frac{1}{0{,}67} =$$

$$= -178718\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} \cong -178{,}72\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

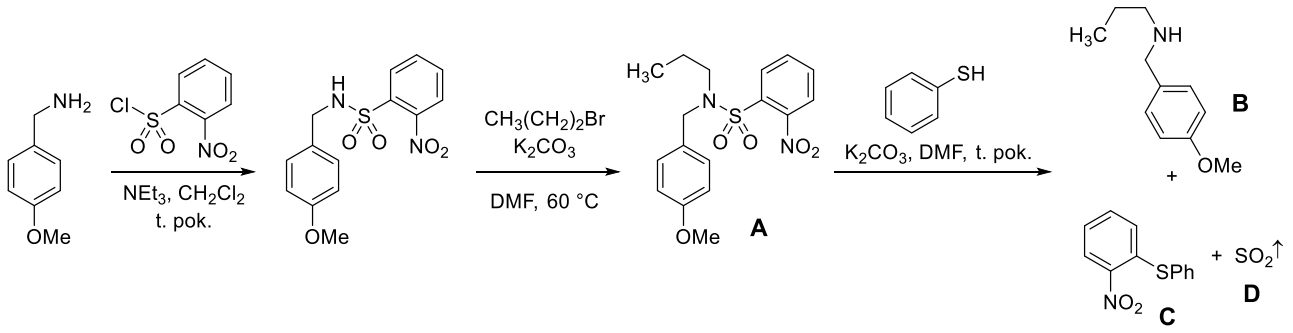
Punktacja:

a. Za poprawne wyprowadzenie równania Nernsta. Za podanie warunku stałości potencjału.	1 m. 1 m.
b. Za przedstawienie poprawnej zależności.	2 – 1 – 0 m.
c. Za poprawne wyprowadzenie zależności na obliczenie standardowego potencjału półogniwa chlorosrebrowego. Za poprawne obliczenie wartości potencjału w temperaturze 298,15 K.	2 – 1 – 0 m. 1 m.
d. Za poprawne obliczenie wartość potencjału elektrody.	1 – 0 m.
e. Za poprawne obliczenie rozpuszczalności molowej AgCl bez uwzględnienia tworzenia kompleksów. Za poprawne obliczenie rozpuszczalności molowej AgCl z uwzględnieniem tworzenia kompleksów.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne obliczenie stężenia $\mathrm{AgCl_2^-}$. Za poprawne obliczenie stężenia $\mathrm{AgCl_3^{2-}}$.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
g. Za poprawny opis sposobu wytwarzania elektrody chlorosrebrowej. Za podanie poprawnych równań reakcji.	2 m. 2×0,5 m.
h. Za podanie poprawnej odpowiedzi.	2 – 1 – 0 m.
i. Za podanie równań reakcji połówkowych. Za podanie poprawnego sumarycznego równanie reakcji.	2×0,5 m. 1 m.
j. Za poprawne obliczenie wartości ΔG.	1 m.
k. Za poprawne obliczenie wartości $\Delta G°$.	1 m.
RAZEM	**23 m.**

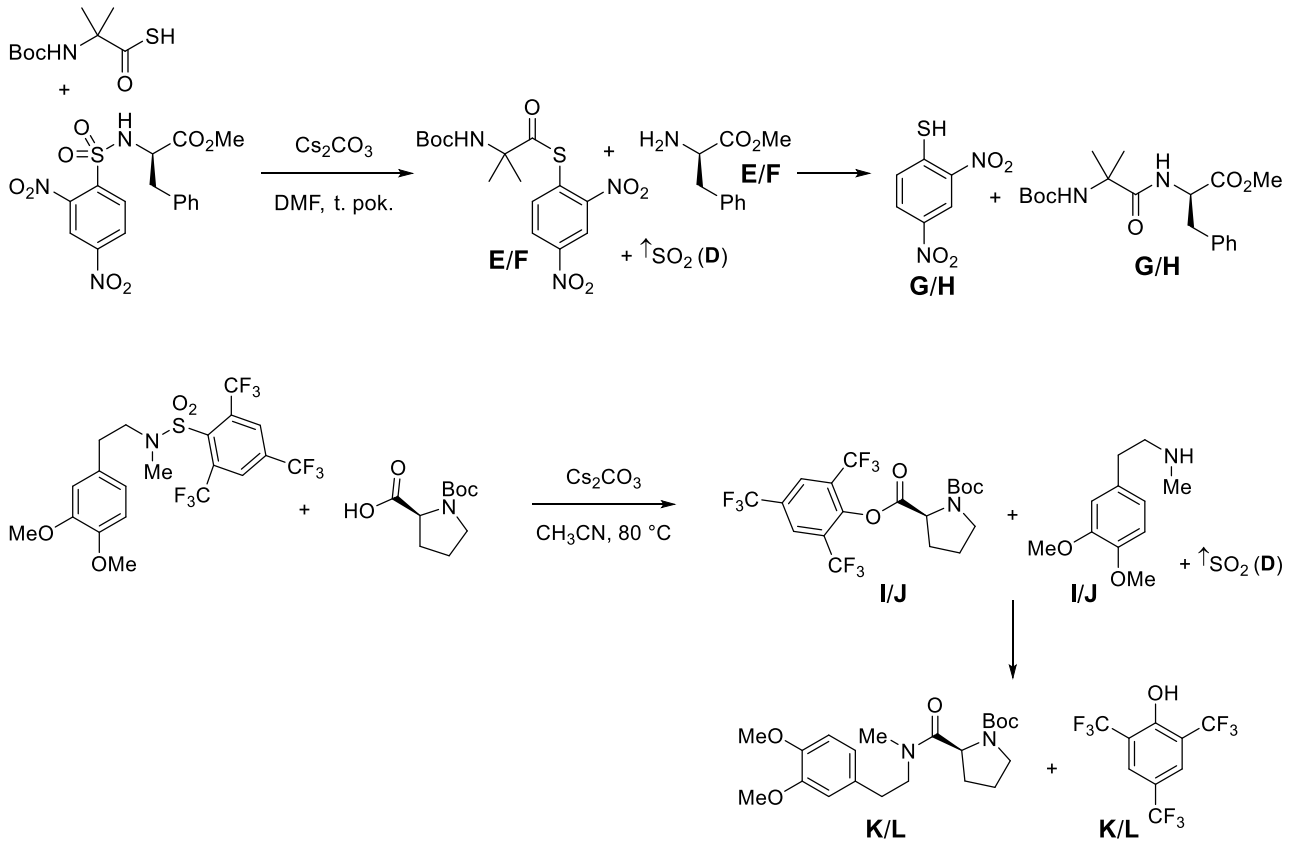
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.	***b.***	***c.***
(1) – II (2) – III (3) – I	III, VI	

d.



e. Struktury w parach (**E,F**), (**G,H**), (**I,J**) oraz (**K,L**) są wymienne.



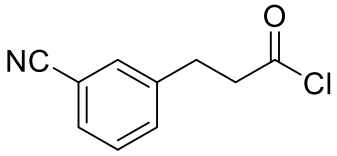
Punktacja:

a. Za każde poprawne przyporządkowanie.	3 × 1 m.
b. Za każdy prawidłowo wskazany czynnik.	2 × 2 m.
c. Za poprawną strukturę rezonansową związku przejściowego.	3 m.
d. Za poprawne struktury związków **A**, **B**, **C**. Za poprawną strukturę związku **D**.	3 × 4 m. 2 m.
e. Za poprawne struktury związków **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**.	8 × 2 m.
RAZEM	**40 m.**

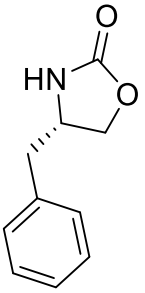
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.

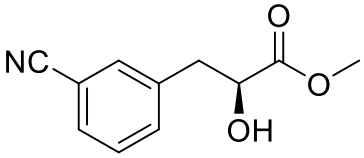
A



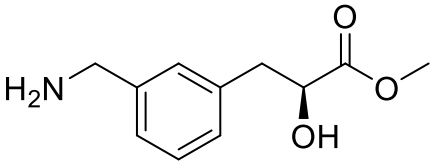
Y



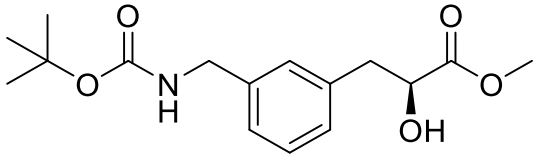
D



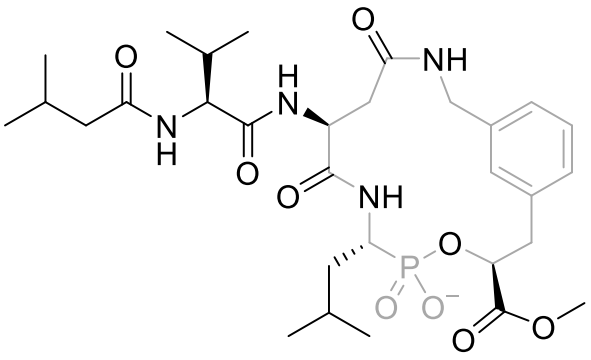
E



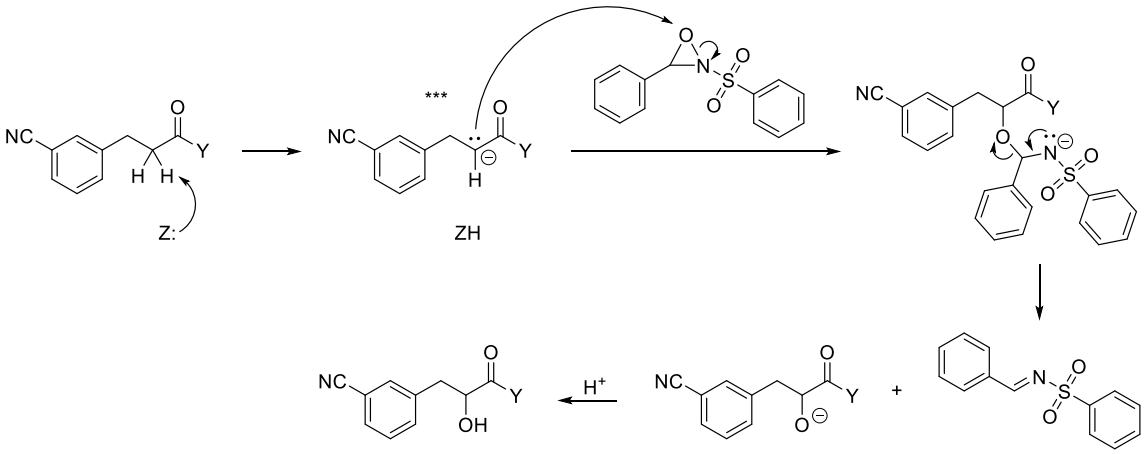
F



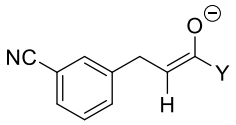
b. **X**



c. Mechanizm reakcji:

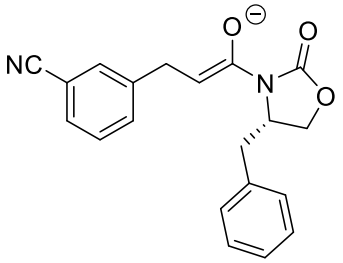


*** poprawna jest również forma enolowa:



Przyczyna stereoselektywności:

Stereoselektywność reakcji wynika z obecności pomocnika chiralnego, którego podstawnik benzylowy stanowi znaczną zawadę steryczną po jednej ze stron enolu. W związku z tym uprzywilejowane jest utworzenie wiązania (z elektrofilowym atomem tlenu oxazyrydyny) od strony przeciwnej do podstawnika benzylowego (na poniższym rysunku od strony obserwatora).



**** rysunek nie jest wymagany***

d.

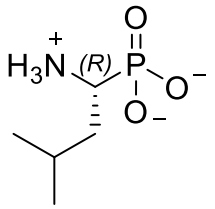
Produktami hydrolizy kwasowej grupy Boc (*t*-butoksykarbonylowej) jest dwutlenek węgla oraz izobuten (2-metylopropen), natomiast podczas hydrolizy kwasowej estów *t*-butylowych powstaje izobuten (2-metylopropen).

** Dopuszczalne jest podanie jako jednego z produktów trifluorooctanu tert-butylu lub innego (chemicznie poprawnego) produktu reakcji nukleofila (obecnego w środowisku reakcji) z kationem tert-butylowym, jednak za wskazanie kationu tertbutylowego nie należy (!) przyznawać punktów.*

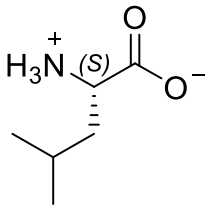
e.

Przy dobrym odwzorowaniu konformacji aktywnej w usztywnionym ligandzie, w obu przypadkach (liganda usztywnionego i nieusztywnionego) można spodziewać się zbliżonych wartości entalpii tworzenia kompleksu, podczas gdy wkład entropowy do ΔG tworzenia kompleksu jest bardziej korzystny dla liganda usztywnionego w konformacji aktywnej. Zablokowanie liganda w konformacji aktywnej (takiej, lub zbliżonej do tej, jaka występuje w kompleksie) eliminuje konieczność zmiany jego konformacji (przesunięcia równowagi pomiędzy różnymi konformerami) podczas tworzenia kompleksu.

f.



aminofosfonian



L-leucyna

Różnice w konfiguracji absolutnej tych związków (mimo identycznej konfiguracji względnej), wynikają z innego pierwszeństwa podstawników wg. reguł Cahna-Ingolda-Preloga. W przypadku aminofosfonianu, kolejność podstawników to: fosfor, atom azot, węgiel, wodór, natomiast w przypadku leucyny: azot, węgiel grupy karboksylowej, węgiel β, wodór.

Punktacja:

a. Za poprawne struktury związków **A**, **D**, **E**, **F** oraz **Y**. Za poprawne uwzględnienie stereochemii.	5 × 1 m. 1 m.
b. Za poprawnie uzupełnienie wzoru związku **X**. Za podanie poprawnej stereochemii wszystkich centrów. ((1 m. za trzy poprawne centra, 0 m. za dwa, jedno lub żadne)	1 m. 2 m.
c. Za podanie poprawnego mechanizmu (za strukturę karboanionu (lub enolu; za produkt reakcji karboanionu z oksazyrydyną (z uwzględnieniem ładunków!; za produkty eliminacji iminy). Za podanie poprawnego wyjaśnienia stereoselektywności.	3 × 1 m. 1 m.
d. Za podanie poprawnych produktów hydrolizy.	2 × 1m.
e. Za wskazanie wkładu entropowego. Za podanie poprawnej przyczyny różnicy w ΔS.	1 m. 1 m.
f. Za podanie poprawnej konfiguracji absolutnej. Za podanie poprawnej przyczyny różnic.	2 × 1 m. 1 m.
RAZEM	**20 m.**