



Etap 0

Zadania teoretyczne

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

10 reakcji organicznych

Napisać stechiometryczne równania następujących reakcji:

- alkohol p-hydroksybenzylowy + HBr/H₂O
- alkohol p-hydroksybenzylowy + NaOH/H₂O
- etylobenzen + brom wobec światła
- 2-metylo-2-buten + KMnO₄, ΔT
- Acetonitryl + NaOH/H₂O
- Nitrobenzen + cynk + HCl
- 1,2,3,5-tetra-O-metylo-α-D-rybofuranosa + H₂O/H⁺
- aldehyd 1-naftoesowy + NaOH/H₂O
- p-toluidyna + NaNO₂, HCl, 0°C
- 2-butanol + jod + NaOH

Zadanie 2A

Identyfikacja węglowodoru

10,6 g pewnego węglowodoru pod działaniem mieszaniny nitrującej tworzy 13,8 g mononitropochodnej z wydajnością 91,4 %. Mając na uwadze, że węglowódor ten nie odbarwia (w temp. pokojowej) roztworu KMnO₄, ani też nie reaguje z roztworem bromu w CHCl₃, oraz że wspomniany produkt reakcji nitrowania jest jedynym izomerem, jaki może powstawać po podstawieniu jednej grupy nitrowej, podaj:

- masę molową tego węglowodoru;
- wzór strukturalny węglowodoru;
- wzór strukturalny jego mononitropochodnej.

Masy atomowe w g/mol: H - 1, C - 12, N - 14, O - 16.

Zadania 3A

Struktura tripeptydu

Tripeptyd zawierający fenyloalaninę, glicynę i serynę poddano działaniu karboksypeptydazy. Pierwszym wolnym aminokwasem pojawiającym się w roztworze była fenyloalanina. Kiedy ten sam tripeptyd poddano degradacji Edmana otrzymano N-fenyltiohydantoinę glicyny. Jaka była struktura tego tripeptydu?

Zadanie 4A**Równowagi jonowe**

Odpowiadając na poniższe pytania wybierz jedną z trzech odpowiedzi: (a) wzrośnie, (b) zmniejszy się, (c) nie zmieni się (lub zmiana będzie zanedbywalnie mała).

1. Załóżmy, że mamy roztwór wodny HCl o stężeniu 10^{-9} mol/dm³, który rozcieńczamy 10-krotnie. Jak zmieni się stężenie jonów wodorowych?
2. Roztwór zawierający kompleks $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ o stężeniu 0,001 mol/dm³ i amoniak w stężeniu 0,1 mol/dm³ rozcieńczono 10-krotnie. Jak zmieni się stężenie wolnych jonów Cu^{2+} ?
3. Do nasyconego roztworu BaSO_4 dodano taką samą objętość nasyconego roztworu CaSO_4 . Jak zmieni się stężenie wolnych jonów Ba^{2+} ?
4. Do 100 cm³ roztworu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ o stężeniu 0,01 mol/dm³ i amoniaku o stężeniu 1 mol/dm³ dodano 0,1 mola stałego NH_4NO_3 . Jak zmieni się stężenie wolnych jonów Ag^+ ?
5. Do 50 cm³ roztworu CH_3COONa o stężeniu 1 mol/dm³ dodano taką samą objętość kwasu octowego o stężeniu 1 mol/dm³. Jak zmieni się stężenie jonów octanowych?

We wszystkich przypadkach pomiń efekty związane ze zmianą współczynników aktywności.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne**Zadanie 1B****Reakcje związku magnezoorganicznego**

Czym należy podziałać na jodek fenylomagnezowy aby otrzymać (po następczej hydrolizie) następujące związki:

- a) difenylometan b) 1-fenyletanol c) 2-fenyletanol d) 2-fenyl-2-butanol e)
acetofenon f) kwas benzoowy g) tiofenol h) 3-fenylpropen

Zadanie 2B**Synteza organiczna**

Podać metody syntezy poniższych związków ze wskazanych substratów:

- a) 2-heksyn z 1-BROMOPROPANU
- b) kwas 2-bromo-4-nitrobenzoowy z TOLUENU
- c) kwas 3-bromo-5-nitrobenzoowy z TOLUENU
- d) m-nitrobenzonieryl z NITROBENZENU (wykorzystać reakcję diazowania)
- e) 2-metylo-1,3-pentanodiol z 1-PROPANOLU (wykorzystać kondensację aldolową)
- f) dibenzyloaminę (bez domieszek innych amin) z TOLUENU

Literatura: - Boyd, Morrison, *Chemia Organiczna* (do wszystkich zadań z chemii organicznej)

Zadanie 3B**Identyfikacja związku heteroaromatycznego**

Heteroaromatyczny związek A poddano następującym reakcjom:

1. całkowita redukcja (uwodornienie) z zachowaniem układu(ów) cyklicznego(ych);
2. wyczerpujące metylowanie jodkiem metylu (1 mol substratu reaguje z 2 molami jodku metylu);
3. działanie wilgotnym tlenkiem srebra i ogrzewanie (eliminacja Hofmanna);
4. wyodrębnienie i uwodornienie głównego produktu eliminacji;
5. ponowne wyczerpujące metylowanie z jodkiem metylu;
6. ponowna eliminacja Hofmanna.

W wyniku powyżej opisanych przemian jako główny produkt otrzymano 3-etylocykloheksen (3-etylocykloheks-1-en). Podaj wzór strukturalny związku A i zapisz schematy przedstawionych wyżej reakcji.

Zadanie 4B**Struktura pentapeptydu**

W wyniku częściowej hydrolizy pentapeptydu otrzymano następujące fragmenty: Gly-Ala, Leu-Phe, Leu-Leu i Ala-Leu. Podczas degradacji Edmanna wyjściowego pentapeptydu otrzymano N-fenylotiohydantoinę glicyny. Jaka była struktura wyjściowego pentapeptydu.

Zadanie 5B**Iloczyn rozpuszczalności**

Do 20 cm³ nasyconego roztworu AgCl (po oddzieleniu osadu) dodano 10 cm³ amoniaku o stężeniu 1 mol/dm³, a następnie dodano 100 mg stałego KI. Czy wytrąci się osad AgI ?

$$K_{SO} \text{ AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{SO} \text{ AgI} = 7,9 \cdot 10^{-17}$$

Dla kompleksów Ag⁺ z amoniakiem:

$$\log \beta_1 = 3,4 \quad \log \beta_2 = 7,4$$

Zadanie 6B**Termodynamika przemian chemicznych**

Dzięki termodynamicznemu opisowi przemian chemicznych możemy przewidzieć (na podstawie odpowiednich obliczeń), czy między rozważanymi przez nas substancjami może dojść do przemiany chemicznej w odpowiednie produkty. Wymaga to jednak prawidłowej interpretacji wyników obliczeń, którą przedstawimy na poniższym modelowym przykładzie.

Zakładamy, że mieszając tylko czyste substraty: A(g) i B(g) otrzymamy C(g), zgodnie z następującym równaniem:



1. Na podstawie danych poniżej standardowych entalpii tworzenia ΔH_f^0 i standardowych entropii S^0 reagentów (w temp. 300 K) wykaż, czy powyższe założenie jest prawdziwe w warunkach izobaryczno-izotermicznych ($p, T = \text{const}$).

Reagent	ΔH_f^0 [kJ mol ⁻¹]	S^0 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
A(g)	0	150
B(g)	0	250
C(g)	35	300

2. Niezależnie od przewidywanego kierunku przebiegu reakcji (1) oblicz jej stałą równowagi (K_p) w temp. 300 K oraz stopień przereagowania czystych substratów, pozostających początkowo w stosunku molowym 1:1.

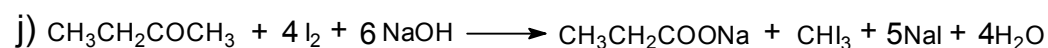
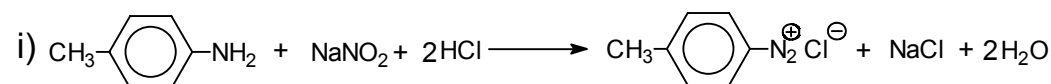
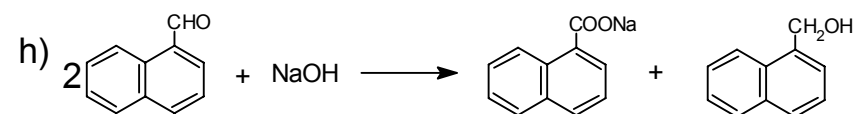
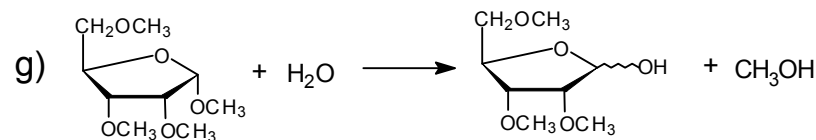
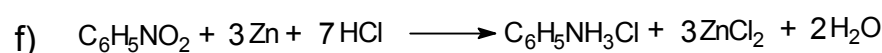
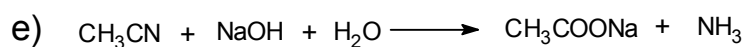
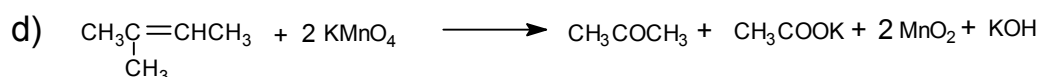
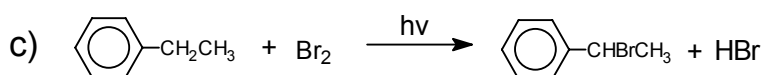
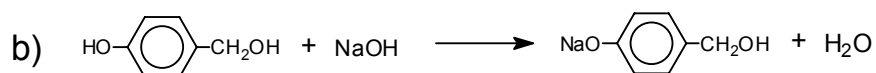
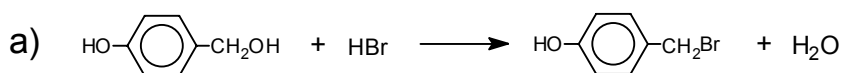


Etap 0

Rozwiązania zadań teoretycznych

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Rozwiązanie zadania 1A



Rozwiązanie zadania 2A

Oznaczamy przez x masę molową węglowodoru i układamy proporcję:

$$\begin{array}{r} C_nH_m \\ x \\ 10,6 \end{array} \qquad \begin{array}{r} C_nH_{m-1}NO_2 \\ x + 45 \\ 1380 / 91,4 \end{array}$$

$$\text{stad: } 10,6(x + 45) = 1380x : 91,4$$

$$15,1x - 10,6x = 10,6 * 45$$

$$4,5x = 106 * 4,5$$

$$x = 106$$

Węglowodór o masie molowej 106 może mieć tylko wzór C_8H_{10} . Zarówno jego opisane właściwości chemiczne jak i wyprowadzony wzór sugerują aromatyczność. Może to być etylobenzen lub dimetylobenzen (ksylen). Spośród tych związków warunki zadania spełnia tylko p-ksylen:

Rozwiązanie zadania 3A

Karboksypeptydazy odszczepiają z peptydów aminokwas posiadający grupę karboksylową, a więc aminokwas położony na C-końcu. Fenyloalanina jest więc aminokwasem położonym na C-końcu naszego peptydu.

Degradacja Edmana polega na przekształceniu aminokwasu N-końcowego w fenylotiohydantoinę, tak więc aminokwasem N-końcowym jest glicyna.

Ponieważ jest to tripeptyd zawierający jeszcze serynę, więc sekwencja tego peptydu jest następująca: Gly-Ser-Phe

Rozwiązanie zadania 4A

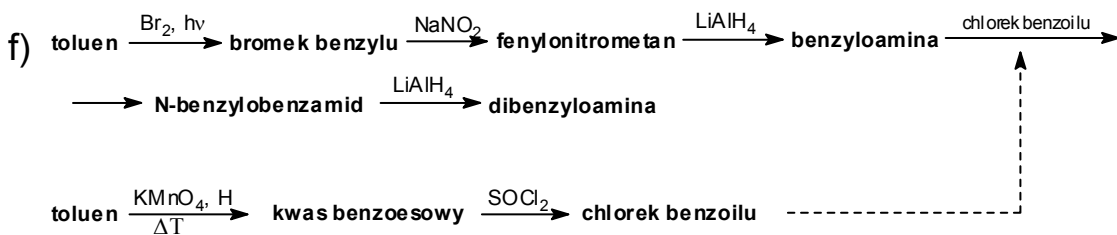
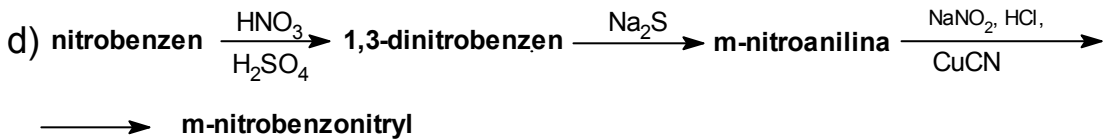
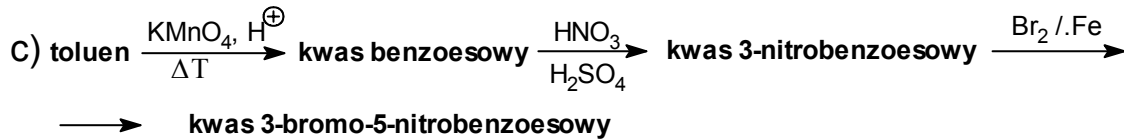
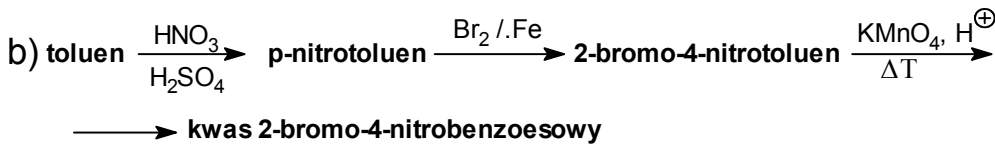
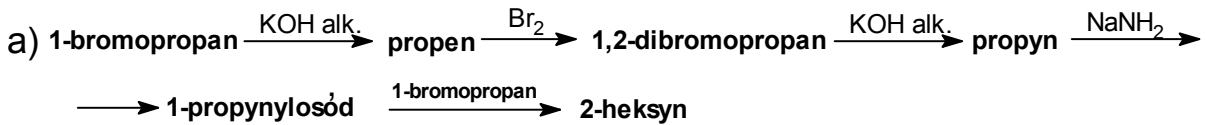
- 1c. Przy tak niskim stężeniu kwasu w obu przypadkach stężenie jonów wodorowych jest takie jak w czystej wodzie, czyli 10^{-7} mol/dm³.
- 2a. Stała trwałości kompleksu = $[Cu(NH_3)_4^{2+}] / ([Cu^{2+}][NH_3]^4)$
Stąd $[Cu^{2+}] = [Cu(NH_3)_4^{2+}] / (\text{stała trwałości kompleksu} \cdot [NH_3]^4)$
- 10- krotne rozcieńczenie roztworu oznacza 10-krotne zmniejszenie stężenia kompleksu i 10-krotne zmniejszenie stężenia amoniaku. W rezultacie stężenie jonów Cu^{2+} zwiększy się.
- 3b. W nasyconym roztworze $CaSO_4$ stężenie jonów siarczanowych jest wielokrotnie wyższe niż w nasyconym roztworze $BaSO_4$, nawet po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu. W rezultacie stężenie jonów Ba^{2+} zmniejszy się (wytrąca się w postaci osadu $BaSO_4$) dla zachowania stałości iloczynu rozpuszczalności $BaSO_4$.
- 4c. Dodatek azotanu amonu nie zmieni stężenia amoniaku ani stężenia kompleksu. Stężenie wolnych jonów Ag^+ nie zmieni się.
- 5b. W tych warunkach kwas octowy będzie praktycznie niezdisocjowany. Stężenie jonów octanowych zmniejszy się wskutek dwukrotnego rozcieńczenia roztworu.

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Rozwiązanie zadania 1B

- a) halogenkiem benzylu b) aldehydem octowym c) tlenkiem etylenu d) 2-butanonem
 e) acetonitrylem f) CO₂ g) siarką h) halogenkiem allilu

Rozwiązanie zadania 2B



Rozwiązanie zadania 3B

Związkiem A jest indol:

Rozwiązanie zadania 4B

Degradacja Edmana wskazuje na N-końcowy aminokwas. Glicyna była więc na N-końcu tego peptydu. Analizując fragmenty powstałe w wyniku częściowej hydrolizy można określić sekwencję całego pentapeptydu:

Gly-Ala-Leu-Leu-Phe

Rozwiązanie zadania 5B

W nasyconym roztworze AgCl:

$$[\text{Ag}^+] = (K_{\text{SO}})^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Całkowite stężenie jonów srebra w roztworze po dodaniu amoniaku:

$$c(\text{Ag}^+) = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 20/30 = 8,43 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

Przyjmujemy, że ubytek amoniaku związany z kompleksowaniem jonów srebra jest niewielki.

Wówczas:

$$[\text{NH}_3] = 10 \cdot 1/30 = 0,33 \text{ mol/dm}^3$$

Z porównania stałych trwałości wynika, że w roztworze będzie dominować kompleks

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{ i wtedy } c(\text{Ag}^+) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$\beta_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / (\beta_2 [\text{NH}_3]^2) = 8,43 \cdot 10^{-6} / (10^{7,4} \cdot (0,33)^2) = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

Stężenie jonów jodkowych w roztworze wynosi: $100 \text{ mg} / (166 \text{ mg/mmol} \cdot 30 \text{ cm}^3) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$.

(Masa molowa KI = 166 g/mol)

W rezultacie $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 3,1 \cdot 10^{-12} \cdot 0,02 = 6,2 \cdot 10^{-14}$, co jest wielkością przekraczającą iloczyn rozpuszczalności AgI. Osad AgI wytrąci się.**Rozwiązanie zadania 6B**

1. W celu *wstępnego* zorientowania się o kierunku przebiegu reakcji (1) w warunkach izotermiczno-izobarycznych należy najpierw obliczyć wartość standardowej swobodnej entalpii ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = +10 \text{ kJ}$$

Dodatnia wartość ΔG^0 może *pochopnie* sugerować, że reakcja (1) nie przebiega w założonym, lecz w odwrotnym kierunku. Należy jednak pamiętać, że zgodnie z konstrukcją myślową termodynamiki wartość ΔG^0 została zdefiniowana tak, że dotyczy ona układu zawierającego wszystkie reagenty (substraty i produkty !) w ich stanach standardowych. Zatem dodatnia wartość ΔG^0 mówi nam tylko tyle, że jeśli sporządzimy układ o składzie: 1 mol A, 1 mol B i 2 mole C, to reakcja pobiegnie w kierunku odtwarzania substratów. Bez wykonania dodatkowych obliczeń nie wiemy jednak, w jakim stopniu się to dokona, a zatem, czy zmieszanie czystych substratów doprowadzi do ich przereagowania przynajmniej w pewnym stopniu. Problem ten sprowadza się do określenia składu mieszaniny w stanie równowagi, co stanowi istotę punktu 2.

2. Ciśnieniową stałą równowagi K_p reakcji (1) wiąże z wartością ΔG^0 równanie izotermy van't Hoffa:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

gdzie stała K_p jest wielkością *bezwymiarową*. Bez wnikania w szczegółowe wyprowadzenia wystarczy wiedzieć, że osiąga się to przez podzielenie ciśnienia cząstkowego każdej substancji przez ciśnienie przyjęte za standardowe ($p^0 = 1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa}$, zwróć uwagę, że wbrew dość rozpowszechnionym poglądom stan standardowy *nie wymaga* temperatury 298 K !). Na podstawie

wyznaczonej uprzednio wartości ΔG^0 otrzymujemy wartość stałej równowagi $K_p = 0.018$. Odpowiada to następującemu wyrażeniu na tę stałą:

$$K_p = \frac{(p_C / p^0)^2}{(p_A / p^0) (p_B / p^0)} = \frac{p_C^2}{p_A p_B}$$

gdzie p_i oznacza ciśnienie cząstkowe danego reagentu, a niezależność od ciśnienia standardowego p^0 wynika ze stechiometrii reakcji (1), w której liczby moli gazowych substratów i produktów są jednakowe.

Dla obliczenia składu mieszaniny wygodnie jest wyrazić każde ciśnienie cząstkowe przez odpowiadający mu ułamek molowy odpowiedniej substancji:

$$K_p = \frac{x_C^2}{x_A x_B}$$

Aby wyznaczyć ułamki molowe, wprowadzimy pojęcie *stopnia przereagowania substancji* (α), który oznacza zmianę liczby moli danej substancji, znormalizowaną do stechiometrycznej liczby jej moli w równaniu reakcji (1):

$$\alpha = \left| \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \right|$$

. Na tej podstawie ustalamy tabelę "bilansu materiałowego", która pozwala na powiązanie stopnia przereagowania α ze stałą równowagi.

Reagent	Początkowa liczba moli	Przereagowało	Pozostało	Ułamek molowy
A	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/2$
B	1	$-\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/2$
C	0	2α	2α	α

Łącznie 2 mole

Rozwiązując równanie kwadratowe:

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

wybieramy fizycznie sensowne rozwiązanie: $\alpha = 0.063$. Zatem zmieszanie czystych substratów reakcji (1) prowadzi do ich przereagowania w 6.3 %, w temp. 300 K.