



Etap III

25.03.2000

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Rozdzielanie anionów chlorkowych i bromkowych

Jednym z typowych problemów chemicznych jest rozdzielanie substancji. Metody rozdzielania mogą wykorzystywać m.in. różnice w rozpuszczalności osadów. Jeżeli jednak różnice te nie są duże, konieczne jest precyzyjne dobranie warunków strącania, tak aby rozdzielanie było możliwe pełne (ilościowe). W dobraniu takich warunków pomocne mogą być reakcje kompleksowania i protolizy.

Rozwiązując poniższy modelowy problem zobaczysz, jakie warunki sprzyjają optymalnemu rozdzielaniu jonów Cl^- i Br^- za pomocą reakcji z azotanem srebra w roztworze.

Do próbki zawierającej 0,1 milimola KBr i 0,1 milimola KCl dodano 100 cm^3 roztworu NH_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 i 100 cm^3 roztworu AgNO_3 o stężeniu $4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Końcowa objętość próbki wynosiła praktycznie 200 cm^3 . W takich warunkach osady AgCl i AgBr nie wytrącają się.

1. Oblicz pH otrzymanego roztworu.
2. Do tego roztworu dodano stopniowo roztwór HClO_4 o stężeniu 5 mol/dm^3 dwoma porcjami: 18 cm^3 , a następnie jeszcze 2 cm^3 . Dla obu przypadków oblicz pH roztworu, na podstawie odpowiednich obliczeń sprawdź, czy wytrącił się osad oraz wyznacz współczynnik rozdziału jonów Cl^- i Br^- .
3. Skomentuj zależność współczynnika rozdziału od pH roztworu (bez dodatku i z dodatkami HClO_4).

Współczynnik rozdziału, P , jest tu zdefiniowany następująco:

$$P = \frac{n(\text{Cl}^-) - n(\text{Br}^-)}{n_0(\text{Cl}^-)} 100\%$$

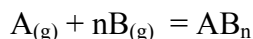
$n(\text{Cl}^-)$ i $n(\text{Br}^-)$ stanowią ilości moli jonów chlorkowych i bromkowych pozostających w roztworze, $n_0(\text{Cl}^-)$ jest całkowitą ilością moli jonów chlorkowych w układzie (w roztworze i ewentualnie w osadzie). Przy braku rozdzielania jonów $P = 0 \%$, przy idealnym rozdzielaniu $P = 100 \%$.

Iloczyny rozpuszczalności: $K_{\text{so}} \text{AgCl} = 1,6 \times 10^{-10}$ $K_{\text{so}} \text{AgBr} = 5 \times 10^{-13}$ $K_{\text{a}} \text{NH}_4^+ = 6,3 \times 10^{-10}$
Dla kompleksów Ag^+ z NH_3 stałe trwałości wynoszą: $\beta_1 = 2,5 \times 10^3$ $\beta_2 = 2,5 \times 10^7$
Masy molowe [g/mol]: H - 1, C - 12, N - 14, O - 16, Na - 23, Cl - 35,5

ZADANIE 2

Energia wiązań

Kiedy swobodne atomy A i B łączą się w cząsteczkę AB_n z utworzeniem wiązań chemicznych A-B:



uwalnia się pewna ilość energii, wynikająca z sumarycznej energii poszczególnych wiązań A-B. Choć wydzielanej z układu energii przypisuje się wartość ujemną, to jednak umówiono się, że energia wiązania podawana jest jako wielkość dodatnia, a więc jest to rzeczywisty efekt energetyczny tworzenia danego wiązania, wzięty z przeciwnym znakiem.

Energię (lub entalpię) pojedynczego wiązania można oszacować z danych termochemicznych,

tworząc odpowiedni, zamknięty cykl przemian fizykochemicznych. W tego typu problemach, ze względu na różne upraszczające założenia, zwykle zakłada się praktyczną równość między entalpią i energią wiązania. Ze względu na sposób jej wyznaczania, przyjmuje się określenie *termochemicznej energii wiązania*.

1. Napisz cykl termodynamiczny, który może służyć do wyznaczenia energii wiązań C-H w metanie na podstawie danych zawartych w na następnej stronie załączonej Tabeli.
2. Oblicz energię *pojedynczego* wiązania C-H w metanie (w kJ/mol)
3. Zakładając, że energia wiązania C-H jest jednakowa w metanie i innych węglowodorach, wyznacz energię wiązań (a) C-C i (b) C=C, podając w każdym przypadku odpowiednie cykle termodynamiczne.
4. W wysokich temperaturach, w nieobecności tlenu (np. w gorących obiektach w kosmosie) mogą istnieć cząsteczki C₂. Z rozważań teoretycznych wynika, że w takiej cząsteczce atomy węgla są powiązane podwójnym wiązaniem π, a wiązania σ nie ma ! Zakładając, że energia wiązania π między atomami węgla pozostaje praktycznie jednakowa w różnych typach związków, oblicz energię wiązania podwójnego w cząsteczce C₂.
5. W II etapie zawodów dowiedziałaś(-eś) się, że energia aktywacji dla izomeryzacji cis-trans alkenów wynosi ok. 250 kJ/mol. Wyjaśnij, czy wyniki Twoich obecnych obliczeń tłumaczą (lub nie) tę wartość i dlaczego.

Uwaga: obliczone energie wiązań zaokrąglaj do liczb całkowitych w kJ/mol !

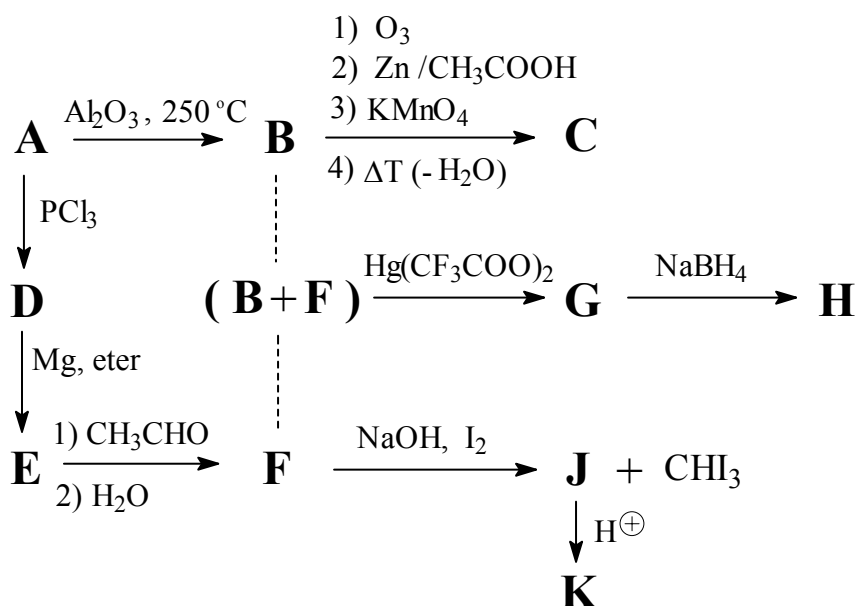
Tabela

Substancja	Dana termochemiczna	Wartość [kJ/mol]	Oznaczenie
metan (g)	entalpia tworzenia	-75	ΔH_1
węgiel (grafit)	entalpia sublimacji	715	ΔH_2
wodór H ₂ (g)	entalpia dysocjacji na atomy	436	ΔH_3
etan (g)	entalpia tworzenia	-85	ΔH_4
etylen (g)	entalpia tworzenia	52	ΔH_5

ZADANIE 3

Uzupełnienie schematu reakcji

Dany jest następujący ciąg reakcji:



Podaj masę molową związku **K** oraz wzory strukturalne związków **A – K**, zaznaczając również

który(e) z tych związków otrzymuje się jako mieszaninę enancjomerów.

Wykorzystaj następujące dodatkowe dane:

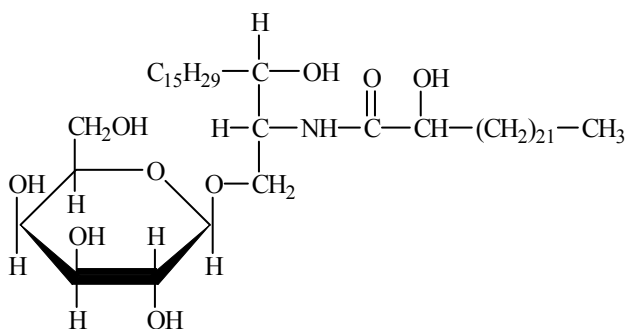
1. Związek **B** można również otrzymać ze związku **D**, działając nań KOH w etanolu.
2. Związek **K** to kwas monokarboksylowy, nie zawierający oprócz grupy karboksylowej innej grupy funkcyjnej z tlenem, otrzymany z jego soli sodowej **J**. Analiza elementarna związku **K**: C 63,2%, H 8,8%, O 28,0%. Kwas ten nie wykazuje czynności optycznej.
3. Związek **C** to bezwodnik cykliczny. Masy molowe tej substancji i związku **K** mają taką samą wartość. Związek **C** nie wykazuje czynności optycznej.

Masy molowe [g/mol]: C – 12, H – 1, O – 16.

ZADANIE 4

Struktura cerebrozydu frenozyny

Cerebrozydy są związkami występującymi w mózgu i w mielinowej osłonie tkanek nerwowych. Jednym z tego typu związków jest frenozyna, o wzorze podanym poniżej:



Hydroliza frenozyny prowadzi do otrzymania odpowiedniej aldoheksozy, optycznie czynnego kwasu tłuszczowego zwanego kwasem cerebronowym i trzeciej substancji zwanej sfingozyną. Sfingozyna poddana ozonolizie bez następczej redukcji, prowadzi do otrzymania dwóch substancji, których masy molowe określone metodą spektrometrii mas wynoszą 228 g/mol i 135 g/mol.

1. Czy frenozyna jest α czy β -glikozydem? Wyjaśnij.
2. Podaj wzór Fischera i nazwę acyklicznej formy aldoheksozy powstającej w wyniku hydrolizy frenozyny.
3. Który z monosacharydów: D-glukoza czy D-mannoza jest epimerem tego cukru? Czy epimery te tworzą identyczny osazon? Obie odpowiedzi uzasadnij.
4. Narysuj w rzucie Fischera wzór kwasu cerebronowego, wiedząc, że posiada on konfigurację S.
5. Narysuj wzór sfingozyny wiedząc, że jest ona cząsteczką nierozgałęzioną. Odpowiedź uzasadnij. Zaznacz asymetryczne atomy węgla. Ile jest możliwych par enancjomerów i par diastereoizomerów tej substancji (przy ustalonej konfiguracji wiązania podwójnego) ?

ZADANIE 5

Proces galwanotechniczny

Płytkę miedzianą o powierzchni 1 dm² pokryto elektrochemicznie warstwą o średniej gęstości 7g/cm³, składającą się z dwóch metali. W tym celu 40 g mieszaniny tlenków tych metali przeprowadzono z wydajnością 90% i bez zmiany stopnia utlenienia metali w 60 g odpowiednich chlorków. Następnie chlorki rozpuszczono w wodzie i prowadzono elektrolizę prądem o natężeniu 1 A do całkowitego wydzielenia metali. W czasie elektrolizy nie wydzieliał się wodór. Jaką grubość warstwy otrzymano i ile czasu trwała elektroliza?

Stała Faraday'a $F = 96500 \text{ C}$

Masy molowe [g/mol]: Cl – 35,5, O – 16

PUNKTACJA: Zadanie 1 - 15 pkt, Zadanie 2 - 13 pkt, Zadanie 3 - 12 pkt,
Zadanie 4 - 12 pkt, Zadanie 5 - 8 pkt, Łącznie: 60 pkt

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 270 minut



Etap III

25.03.2000

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

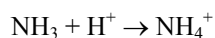
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Przyjmując, że $K_b = 10^{-14}/K_a$, stężenie jonów OH^- obliczymy z równania:

$$[\text{OH}^-] = (K_b [\text{NH}_3])^{1/2} = (1,59 \times 10^{-5} \times 0,5)^{1/2} = 2,82 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \text{ czyli } \text{pOH} = 2,55$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,55 = 11,45$$

2. Po dodaniu 18 cm^3 roztworu kwasu chlorowego(VII) część NH_3 uległa zobojętnieniu w reakcji:



Ponieważ początkowo w roztworze było 100 milimoli NH_3 (100 cm^3 roztworu o stężeniu 1 mol/dm^3), a do roztworu dodano 90 milimoli HClO_4 (18 cm^3 roztworu o stężeniu 5 mol/dm^3), powstało 90 milimoli jonów NH_4^+ i pozostało 10 milimoli NH_3 . Powstał bufor, którego $\text{pH} = 9,2 + \log(10/90) = 8,25$.

$$[\text{NH}_3] = 10 \text{ milimoli} / 218 \text{ cm}^3 = 0,046 \text{ mol/dm}^3.$$

$$C_{\text{Ag}} [\text{Cl}^-] = K_{\text{so}} \text{AgCl} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2) = 8,48 \times 10^{-6}$$

$$C_{\text{Ag}} [\text{Br}^-] = K_{\text{so}} \text{AgBr} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2) = 2,65 \times 10^{-8}$$

przyjmując $C_{\text{Ag}} = 100 \text{ cm}^3 \times 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 / 218 \text{ cm}^3 = 1,83 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

$$[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ milimola} / 218 \text{ cm}^3 = 4,59 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ milimola} / 218 \text{ cm}^3 = 4,59 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Iloczyn stężeń: $C_{\text{Ag}} i [\text{Br}^-] = 8,39 \times 10^{-7} > K_{\text{so}} \text{AgBr} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)$, czyli osad AgBr wytrąci się;

Iloczyn stężeń $C_{\text{Ag}} i [\text{Cl}^-] = 8,39 \times 10^{-7} < K_{\text{so}} \text{AgCl} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)$, czyli osad AgCl nie wytrąci się.

Przyjmując, że x oznacza obniżenie stężenia C_{Ag} lub $[\text{Br}^-]$ wskutek reakcji wytrącania osadu, możemy zapisać:

$$C_{\text{Ag}} [\text{Br}^-] = K_{\text{so}} \text{AgBr} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2), \text{ czyli}$$

$$(1,83 \times 10^{-3} - x)(4,59 \times 10^{-4} - x) = 2,65 \times 10^{-8}$$

Po rozwiązaniu otrzymujemy $x = 4,40 \times 10^{-4}$

W rezultacie aktualne stężenia wynoszą:

$$[\text{Cl}^-] = 4,59 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Br}^-] = 4,59 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 - 4,40 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 = 1,90 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Przyjmując, że ilości moli wynoszą: stężenie $\times 0,218 \text{ dm}^3$, wyznaczamy $P = 96 \%$.

Po dodaniu łącznie 20 cm^3 roztworu HClO_4 zostaje wprowadzona ilość kwasu równa ilości amoniaku obecnego w roztworze. Uzyskujemy roztwór słabego kwasu, NH_4^+ , o stężeniu $100 \text{ milimoli} / 220 \text{ cm}^3 = 0,455 \text{ mol/dm}^3$.

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3] = (K_a \text{NH}_4^+ / [\text{NH}_4^+])^{1/2} = (6,3 \times 10^{-10} / 0,455)^{1/2} = 1,69 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd $\text{pH} = 4,8$

W takich warunkach: $K_{so} \text{AgCl} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) = 1,68 \times 10^{-10}$,

$$K_{so} \text{AgBr} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) = 5,25 \times 10^{-13}$$

$$C_{\text{Ag}} = 100 \text{ cm}^3 \times 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 / 220 \text{ cm}^3 = 1,82 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Br}^-] = 0,1 \text{ milimola} / 220 \text{ cm}^3 = 4,55 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ milimola} / 220 \text{ cm}^3 = 4,55 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Iloczynny stężeń: $C_{\text{Ag}} i [\text{Br}^-]$ oraz $C_{\text{Ag}} i [\text{Cl}^-] = 8,28 \times 10^{-7}$ są większe od $K_{so} \text{AgBr} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$, i $K_{so} \text{AgCl} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2)$, czyli osady AgBr i AgCl wytrąca się.

Zakładając, że jony bromkowe i chlorkowe przereagują ilościowo:

$$C_{\text{Ag}} \text{ po reakcji} = (1,82 \times 10^{-3} - 2 \times 4,55 \times 10^{-4}) = 9,10 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Wtedy równowagowe stężenia wynoszą:

$$[\text{Br}^-] = K_{so} \text{AgBr} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) / C_{\text{Ag}} = 5,25 \times 10^{-13} / 9,10 \times 10^{-4} = 5,77 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = K_{so} \text{AgCl} (1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2) / C_{\text{Ag}} = 1,68 \times 10^{-10} / 9,10 \times 10^{-4} = 1,85 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Przyjmując, że ilości moli wynoszą: stężenie $\times 0,220 \text{ dm}^3$, wyznaczamy $P = 0 \%$.

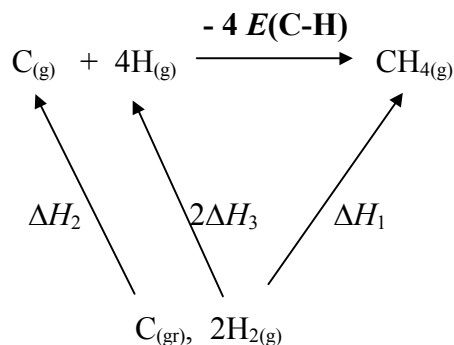
3. Zależność P od pH przechodzi przez wyraźne maksimum. Dla wysokich wartości pH żaden osad się nie wytrąca ($P = 0 \%$), dla niskich pH wytrąca się zarówno AgBr jak i AgCl ($P = 0 \%$). Dopiero dla pośrednich wartości pH stężenie jonów Ag^+ w roztworze jest takie, że trudniej rozpuszczalny osad AgBr wytrąca się w znacznym stopniu, a łatwiej rozpuszczalny AgCl jeszcze się nie wytrąca. Wówczas uzyskuje się efektywne rozdzielanie jonów bromkowych i chlorkowych ($P > 90 \%$).

Punktacja:

1. Obliczenie pH roztworu przed dodatkiem HClO_4	1,5 pkt
2. Obliczenie stężenia NH_3 po dodaniu 18 cm^3 roztworu HClO_4	0,5 pkt
Obliczenie pH	1,0 pkt
Obliczenia prowadzące do wniosku o wytrąceniu AgBr	3,0 pkt
Obliczenie aktualnego stężenia Br^-	2,0 pkt
Obliczenie współczynnika podziału	0,5 pkt
Obliczenie pH po dodaniu 20 cm^3 roztworu HClO_4	2,0 pkt
Obliczenia prowadzące do wniosku o całkowitym wytrąceniu osadów AgCl i AgBr	2,0 pkt
Obliczenie aktualnych stężeń Br^- i Cl^-	1,0 pkt
Obliczenie współczynnika rozdziału	0,5 pkt
Komentarz dotyczący zależności P od pH	1,0 pkt
RAZEM:	15,0 pkt

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

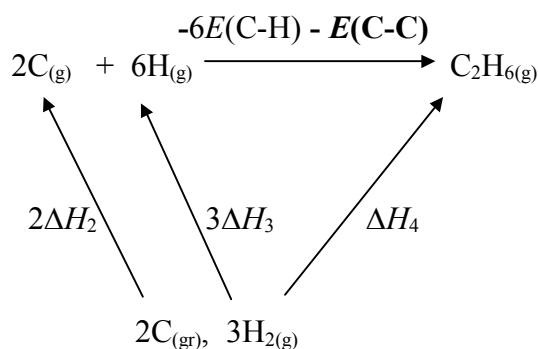
1. Cykl termodynamiczny służący do wyznaczenia energii pojedynczego wiązania C-H w cząsteczce metanu:



2. Z cyklu tego wynika zależność:

$$E(\text{C-H}) = \frac{2\Delta H_3 + \Delta H_2 - \Delta H_1}{4} = 416 \text{ kJ/mol}$$

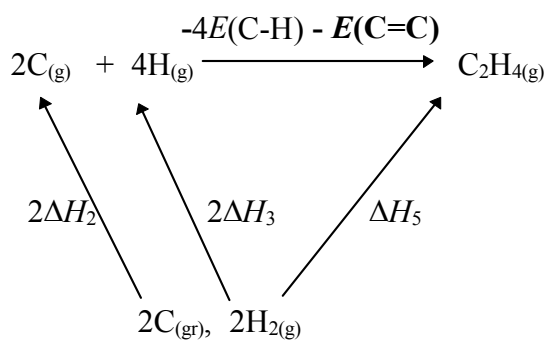
3. (a) Energię wiązania C-C można wyznaczyć z cyklu termodynamicznego:



a zatem:

$$E(\text{C-C}) = 3\Delta H_3 + 2\Delta H_2 - \Delta H_4 - 6E(\text{C-H}) = 327 \text{ kJ/mol}$$

(b) Energię wiązania C=C wyznaczamy z cyklu:



Stąd

$$E(\text{C=C}) = 2\Delta H_3 + 2\Delta H_2 - \Delta H_5 - 4E(\text{C-H}) = 586 \text{ kJ/mol}$$

4. Z różnicy energii wiązań C=C i C-C wyznaczamy energię samego wiązania π :

$$E(\pi) = E(\text{C=C}) - E(\text{C-C}) = 259 \text{ kJ/mol}$$

Zatem energia wiązania w cząsteczce C_2 wynosi $2 \times E(\pi) = 518 \text{ kJ/mol}$.

5. Energia aktywacji izomeryzacji cis-trans wynika głównie z konieczności zerwania wiązania π w czasie obrotu odpowiednich fragmentów cząsteczki wokół wiązania σ . Tak więc cząsteczki alkeny należy dostarczyć w przybliżeniu przynajmniej tyle energii, ile wynosi energia samego wiązania π . Energia ta, obliczona powyżej, wynosi

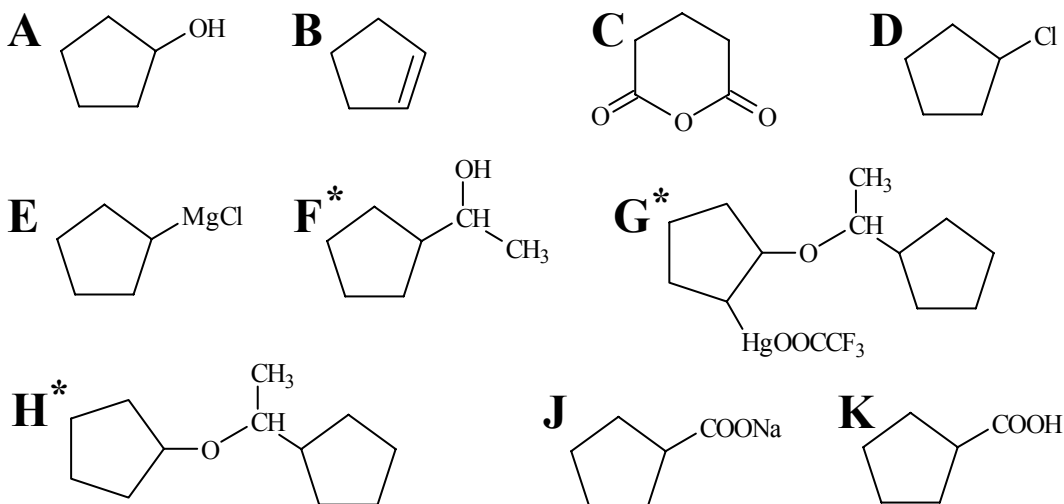
259 kJ/mol, co (biorąc pod uwagę wszystkie uproszczenia leżące u podstaw idei termochemicznych energii wiązań) jest bardzo dobrze zgodne z energią aktywacji izomeryzacji alkenów: ok. 250 kJ/mol.

Punktacja:

1. za cykl termodynamiczny na obliczanie energii wiązania C-H	1,5 pkt.
2. za wyrażenie na energię pojedynczego wiązania C-H	1,0 pkt
za poprawną wartość liczbową $E(\text{C-H})$	1,0 pkt
3. (a)	
za cykl termodynamiczny na obliczanie energii wiązania C-C	1,5 pkt.
za wyrażenie na energię pojedynczego wiązania C-C	1,0 pkt
za poprawną wartość liczbową $E(\text{C-C})$	1,0 pkt
(b)	
za cykl termodynamiczny na obliczanie energii wiązania C=C	1,5 pkt.
za wyrażenie na energię podwójnego wiązania C=C	1,0 pkt
za poprawną wartość liczbową $E(\text{C=C})$	1,0 pkt
4. za zależność wyjaśniającą sposób obliczania energii wiązania π	1,0 pkt
za poprawną wartość liczbową energii wiązania π	0,5 pkt
5. za wyjaśnienie zgodności między energią aktywacji dla izomeryzacji cis-trans i energią wiązania π	<u>1,0 pkt.</u>
RAZEM :	13,0 pkt

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

(gwiazdką oznaczono związki zawierające asymetryczne atomy węgla):



1. Wyznaczamy wzór sumaryczny i masę molową związku **K**.

$$63,2 / 12 = 5,26(6); \quad 8,8 / 1 = 8,8; \quad 28 / 16 = 1,75. \quad \text{Stąd: } \text{C} : \text{H} : \text{O} = 5,27 : 8,8 : 1,75 \cong 3,01 : 5,03 : 1 \cong 3 : 5 : 1.$$

Wzór elementarny $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ nie ma sensu chemicznego, poza tym wiemy że cząsteczka związku **K** zawiera dwa atomy tlenu (kwas monokarboksylowy), zatem ustalamy wzór sumaryczny jako $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ o masie molowej 114 g/mol.

2. Ustalamy budowę związków **K** i **C**.

Na resztę węglowodorową bezwodnika **C** przypada masa $114 - 72 = 42$ g/mol. Oznacza to wzór C_3H_6 (obecność innych pierwiastków nie wchodzi w rachubę). Możemy zaproponować trzy struktury przedstawiające cykliczne bezwodniki: bezwodnik kwasu glutarowego (pentanodiowego), bezwodnik kwasu metylobursztynowego (metylobutanodiowego) i bezwodnik kwasu dimetylomalonowego (dimetylopropanodiowego). Drugi z wymienionych zawiera asymetryczny atom węgla, więc nie spełnia warunków zadania. Aby rozstrzygnąć, który z pozostałych dwu wzorów jest właściwy korelujemy budowę związku **C** ze strukturą kwasu **K**. Przede wszystkim stwierdzamy, że związek **B** powinien zawierać wiązanie podwójne w układzie cyklicznym, tak aby po przejściach **B** \rightarrow **C** tworzył się bezwodnik cykliczny. Ponieważ przejścia **A** \rightarrow **B** oraz **A** \rightarrow **D** \rightarrow **E** nie powodują rozrywania wiązań węgiel-węgiel, to związki **A**, **D** i **E** powinny zawierać układ cykliczny o takiej samej liczbie członów co substancja **B**. Następnie należy zauważyć, że związek **K** jest bogatszy o jeden atom węgla od związku **C** (i tym samym od wszystkich innych związków **A** – **E**), a jego grupa karboksylowa zawiera atom węgla pochodzący

formalnie z grupy formylowej aldehydu octowego użytego w reakcji $E \rightarrow F$. Przy okazji można stwierdzić, że atom węgla jodoformu tworzonego w wyniku reakcji jodoformowej $F \rightarrow J$ pochodzi formalnie z grupy metylowej tego aldehydu octowego. A zatem również przejścia $E \rightarrow F \rightarrow J \rightarrow K$ nie naruszają postulowanego układu cyklicznego zawartego w związkach **A**, **D** i **E**. Uwzględniając powyższą korelację, jeżeli przyjmiemy dla związku **C** budowę bezwodnika kwasu glutarowego, to związkiem **K** powinien być kwas cyklopentanokarboksylowy, co spełnia warunki zadania. Jeżeli przyjmiemy dla związku **C** budowę bezwodnika kwasu dimetylomalonowego, to związkiem **K** powinien być kwas 2,2-dimetylocyklopropanokarboksylowy, który nie spełnia warunków zadania z uwagi na obecność węgla asymetrycznego.

3. Ustalamy zatem jednoznacznie: **A** to cyklopentanol, **B** – cyklopenten, **D** – chlorocyklopentan, **E** – chlorek cyklopentylomagnezu(II), **F** – 1-cyklopentylloetanol (związek jako mieszanina dwóch enancjomerów), **J** – cyklopentanokarboksylian sodu.

4. Reakcje $B + F \rightarrow G \rightarrow H$ przedstawiają alkoksyrteciowanie z odrteciowaniem (dogodna metoda syntezy eterów o rozbudowanej strukturze), oznaczające formalnie reakcję addycji alkoholu do podwójnego wiązania. Oba związki **G** i **H** będą powstawały jako mieszaniny enancjomerów (w przypadku związku **G** sytuacja jest nawet bardziej skomplikowana, bo tworzą się również diastereoizomery).

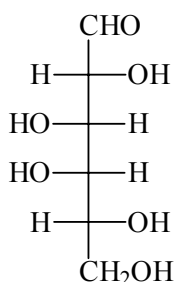
Punktacja:

Masa molowa związku K	0,5 pkt
Wzory strukturalne związków A – K	10,0 pkt (10 x 1 pkt)
Wskazanie mieszanin enancjomerów	<u>1,5 pkt</u> (3 x 0,5 pkt)
RAZEM:	12,0 pkt

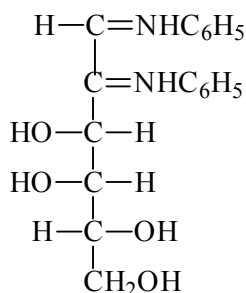
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

1. Frenozyna jest β -glikozydem. Wskazuje na to stereochemia węgla anomerycznego.

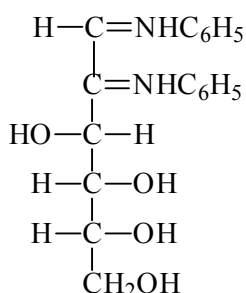
2. W wyniku hydrolizy frenozyny powstaje D-galaktoza



3. Epimerem D-galaktozy na atomie węgla C-4 jest D-glukoza. Epimery te - z powodu różnicy konfiguracji atomu węgla C-4 - tworzą dwa różne osazony, ponieważ tworzenie osazonu powoduje utratę chiralności węgla C-2, lecz nie wpływa na konfigurację reszty cząsteczki.

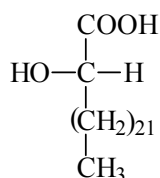


osazon glukozy



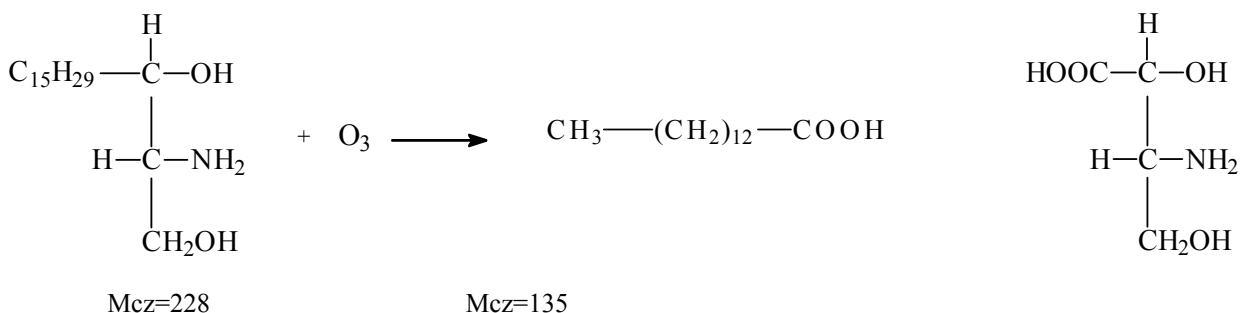
osazon galaktozy

4. Poniżej przedstawiono w rzucie Fischera wzór kwasu cerebronowego o konfiguracji S



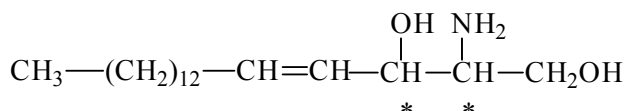
5. Ozonoliza sfingozyny (wzór podany poniżej) bez następczej redukcji prowadzi do

otrzymania substancji o masach molowych: 135 g/mol i 228 g/mol.



Wiązanie podwójne poddawane ozonolizie występuje w łańcuchu $\text{C}_{15}\text{H}_{29}$.

Ponieważ podczas ozonolizy prowadzonej w łagodnych warunkach utleniających powstają odpowiednie kwasy karboksylowe, to masy cząsteczkowe produktów reakcji sfingozyny z ozonem (pokazane powyżej) wskazują na położenie wiązania podwójnego. Stwierdzenie, że sfingozyna jest cząsteczką nierozgałęzioną, wskazuje, że pozostała część łańcucha jest liniowa. Poniżej podano wzór sfingozyny; gwiazdką zaznaczono asymetryczne atomy węgla:



Związek ten posiada (przy ustalonej konfiguracji wiązania podwójnego):

- 2 pary enancjomerów [2*R*,3*R* i 2*S*,3*S*] [2*R*,3*S* i 2*S*,3*R*] wynikających z istnienia 2 asymetrycznych atomów węgla
- 4 pary diastereoizomerów [2*R*,3*S* i 2*S*,3*S*], [2*S*,3*R* i 2*R*,3*R*], [2*R*,3*S* i 2*R*,3*R*], [2*S*,3*R* i 2*S*,3*S*].

Punktacja

- | | |
|--|--------------|
| a. Za określenie rodzaju wiązania glikozydowego (β) | 1 pkt |
| b. Za wzór Fischera i nazwę D-galaktozy po 1 punkcie | 2 pkt |
| c. Za prawidłowe odpowiedzi dotyczące epimeru i osazonu po 1 punkcie | 2 pkt |
| d. Za wzór Fischera kwasu cerebronowego | 1 pkt |
| e. Za poprawną strukturę frenozyny | 1 pkt |
| f. Za uzasadnienie struktury frenozyny | 3 pkt |
| g. Za poprawną liczbę par enancjomerów i diastereoizomerów | <u>2 pkt</u> |

RAZEM:

12 pkt

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

1. Masa mieszaniny tlenków odpowiadająca stechiometrycznie 60 g mieszaniny chlorków stanowi

$$40 \text{ g} \cdot 0,9 = 36 \text{ g}$$

Ogólny zapis reakcji przejścia z tlenków w chlorki: $\text{MeO}_x \rightarrow \text{MeCl}_{2x}$

Zmiana masy próbki wynika z zamiany x moli tlenu na $2x$ moli chloru,

$$\text{zatem: } 60 \text{ g} - 36 \text{ g} = 2x \cdot 35,5 \text{ g} - x \cdot 16 \text{ g}; \quad \text{stad: } x = 0,436 \text{ mola}$$

Masa chloru w mieszaninie chlorków wynosi: $m_{\text{Cl}} = 2 \cdot 0,436 \cdot 35,5 \text{ g} = 31 \text{ g}$

Masa metali w mieszaninie chlorków wynosi: $m_{\text{Me}} = 60 \text{ g} - 31 \text{ g} = 29 \text{ g}$

Taka masa metali musi wydzielć się podczas elektrolizy.

2. Objętość wydzielonych metali: $V_{\text{Me}} = 29 \text{ g} : 7 \text{ g/cm}^3 = 4,14 \text{ cm}^3$.
 Grubość osadzonej warstwy: $a = 4,14 \text{ cm}^3 : 100 \text{ cm}^2 = \mathbf{0,0414 \text{ cm}}$
3. Ilość moli elektronów wymienionych w trakcie elektrolizy musi być równa ilości moli jonów Cl^- zawartych w próbce, więc: $n_e = 2x = 2 \cdot 0,436 = 0,872 \text{ mola}$
 Przeniesiony ładunek wynosi: $Q = F \cdot 2x = 96500 \text{ C/mol} \cdot 0,872 \text{ mol} = 84148 \text{ C}$
 $Q = it$, więc czas trwania elektrolizy wynosi: $t = 84148 \text{ C} : 1 \text{ A} = \mathbf{84148 \text{ s}}$.

Punktacja:

- | | |
|--------------------------------|-------|
| Za obliczenie masy metali | 3 pkt |
| Za obliczenie grubości warstwy | 2 pkt |

Za obliczenie czasu elektrolizy

3 pkt

RAZEM:

8 pkt