



# Etap III

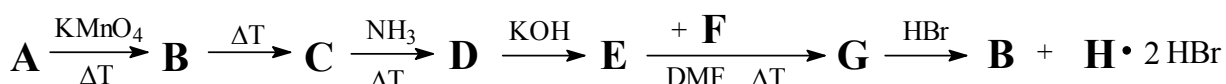
31.03.2001

## Zadania teoretyczne

### ZADANIE 1

**Pozory mylą, czyli "skomplikowana" synteza prostego związku.**

Wykonano następujący ciąg reakcji:



Wiedząc, że żaden ze związków A – H nie zawiera asymetrycznego atomu węgla oraz dysponując wybranymi danymi pokazanymi w poniższej tabeli, podaj wzory strukturalne tych związków. Wskaż elementy strukturalne w związku B oraz D, związane z wystąpieniem pasm absorpcji w widmie IR powyżej 3100 cm<sup>-1</sup>. Dlaczego w widmie IR związku C brak jest pasma absorpcyjnego w tym zakresie ?

Związek	Wybrane, charakterystyczne pasma IR (w cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR: δ w ppm <sup>a</sup> (intensywność względna, multipletowość sygnału)	Inne dane
A		2,3 (3, singlet) 7,2 (2, singlet)	masa cząsteczkowa: 106 u
B	1650 – 1700; 2500 – 3200		
C	1775; 1865		
D	1745, 1775; 3205		
E			masa cząsteczkowa: 185 u
F			masa cząsteczkowa: 129 u
G			wzór sumaryczny: C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

<sup>a</sup> – wobec wzorca wewnętrznego TMS (tetrametylosilan), dla którego δ = 0 ppm.

Masy atomowe w [g/mol]: H – 1, C – 12, N – 14, O – 16, Cl – 35,5, K – 39.

### ZADANIE 2

**Identyfikacja związku nieorganicznego**

Związek chemiczny A składający się z dwóch pierwiastków jest w warunkach normalnych gazem i ma gęstość d = 1,232 g/dm<sup>3</sup>. Związek A reaguje z wodą tworząc, między innymi, kwas K. Rozpuszczalność tego kwasu w wodzie, w temperaturze 30°C wynosi

6,4g/100g wody. Przez 500 cm<sup>3</sup> wody przepuszczono w temperaturze 30°C 2 mole związku A, w sposób zapewniający całkowite przereagowanie.

Podać:

1. Wzór i nazwę związku A. Odpowiedź uzasadnić.
2. Równanie reakcji związku A z wodą oraz wzór i nazwę systematyczną kwasu K.
3. Masę kryształów kwasu K wydzielonych po zakończeniu reakcji.

Związek A można traktować jak gaz doskonały.

Masy molowe w [g/mol]: H = 1,0; He = 4,0; Li = 3,9; Be = 9,0; B = 10,8; C = 12; N = 14;  
O = 16; F = 19,0; Ne = 20,2; Na = 23,0; Mg = 24,3; Al = 27,0.

### ZADANIE 3

#### **Miareczkowanie kwasowo-zasadowe**

Najprostszy przypadek miareczkowania kwasowo-zasadowego dotyczy reakcji zobojętniania przebiegającej między mocnym kwasem i mocną zasadą. Sytuacja staje się jednak bardziej złożona, gdy w roztworze miareczkowanym obecne są również słabe kwasy lub zasady oraz gdy trzeba dobrać wskaźnik umożliwiający określenie punktu końcowego miareczkowania. Niewłaściwie dobrany wskaźnik może prowadzić do poważnych błędów w przeprowadzanej analizie.

#### *1. Użycie wskaźników barwnych – błąd miareczkowania*

Wskaźnik może występować w formie kwasowej lub zasadowej, różniących się barwą. W trakcie miareczkowania, przy określonej wartości pH następuje zmiana zabarwienia. Dobierając wskaźnik staramy się, aby objętość przy której następuje zmiana barwy była możliwie bliska punktowi równoważności, odpowiadającemu dokładnemu zobojętnieniu zasady przez kwas.

20,00 cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,4000 mol/dm<sup>3</sup> rozcieńczono wodą do objętości 60 cm<sup>3</sup> i zmiareczkowano roztworem kwasu solnego o stężeniu 0,2000 mol/dm<sup>3</sup>. Oblicz, dla jakiej objętości dodanego roztworu HCl następuje zmiana barwy (a) oranżu metylowego (pH zmiany barwy: 4,4) oraz (b) fenoloftaleiny (pH odbarwienia: 8,2). Porównaj otrzymane rezultaty z objętością roztworu kwasu solnego potrzebną do osiągnięcia punktu równoważności. Porównaj następnie otrzymane różnice objętości (między punktem zmiany barwy i punktem równoważności) z błędem odczytu objętości z biurety (0,02 cm<sup>3</sup>). Czy oba wskaźniki mogą być zastosowane w tej analizie ?

#### *2. Częściowy rozkład próbki*

Długo przechowywana próbka roztworu NaOH może pochłonąć pewną ilość CO<sub>2</sub> z otoczenia. Jakie reakcje mogą wtedy przebiegać ? Jakiego wskaźnika należy użyć (oranżu metylowego czy fenoloftaleiny), aby na podstawie wyników miareczkowania móc określić ilość NaOH w pierwotnej próbce przed rozkładem, tzn. aby objętość zużytego kwasu pozostała taka, jak przed częściowym rozkładem próbki ? Odpowiedź uzasadnij.

#### *3. Obecność słabej zasady*

Próbka zawierająca wodorotlenek sodu, opisana w p.1, zawiera dodatkowo 1,9 milimola octanu sodu. Czy można użyć któregoś ze wskaźników wymienionych w p.1 do oznaczenia sumarycznej zawartości zasady sodowej i jonów octanowych poprzez miareczkowanie za pomocą roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,2000 mol/dm<sup>3</sup> ? Odpowiedź uzasadnij przeprowadzając odpowiednie obliczenia.

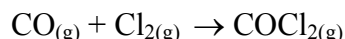
Dla kwasu węglowego: pK<sub>a1</sub> = 6,4    pK<sub>a2</sub> = 10,3.

Dla kwasu octowego: pK<sub>a</sub> = 4,8

**ZADANIE 4****Analiza danych kinetycznych.**

Często zdarza się, że dostępne eksperymentalnie wielkości (np. absorbancja, ciśnienie, skręcalność optyczna) są miarą stężenia nie pojedynczego, wybranego reagentu, lecz stanowią sumę wkładów od wszystkich substancji biorących udział w reakcji. Analiza takich przypadków jest jednym z typowych problemów kinetyki chemicznej.

Reakcja syntezy fosgenu w fazie gazowej



w temperaturze pokojowej przebiega praktycznie nieodwracalnie do końca, w kontakcie z węglem aktywnym jako katalizatorem, z szybkością obrazowaną przez następujące dane kinetyczne:

$t$ [min]	0	5	14	25	45	75	115
$P_{\text{całk}}$ [kPa]	96,5	87,1	76,7	70,1	63,1	58,6	55,4

gdzie  $P_{\text{całk}}$  oznacza całkowite ciśnienie panujące w układzie o stałej objętości i stałej temperaturze. Mieszanina reakcyjna zawierała początkowo jednakowe ilości tlenu węgla i chloru.

- oblicz wartości cząstkowych ciśnień tlenu węgla i chloru odpowiadające podanym wyżej czasom pomiaru) (wyniki zestaw w analogicznej tabeli)
- zapisz ogólne równanie kinetyczne dla nieodwracalnej syntezy fosgenu i na podstawie analizy wyników z pkt. a) wyznacz (dowolną metodą) całkowity rząd tej reakcji i jej stałą szybkości (podaj miano !)
- Wyznacz czas połówkowy przemiany (z dokładnością do 1 s) dla podanego w zadaniu wyjściowego składu mieszaniny. Czy dla innych początkowych ciśnień substratów byłby on inny? Odpowiedź uzasadnij

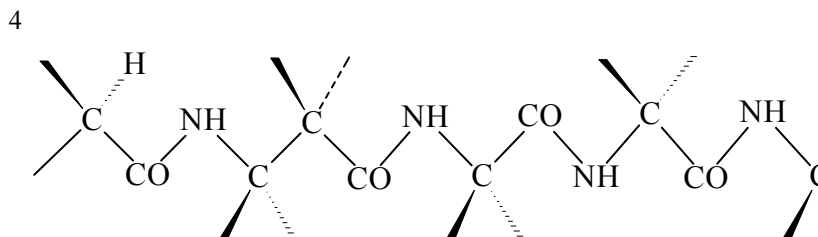
**ZADANIE 5****Pochodna syntetycznego pentapeptydu**

Uzupełnić podany na rysunku 1 wzór pochodnej pentapeptydu wiedząc, że:

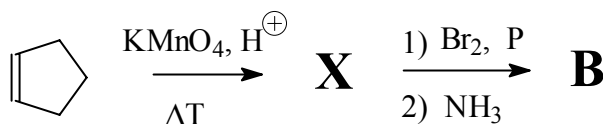
- w wyniku całkowitej hydrolizy tej pochodnej powstają:
  - naturalne aminokwasy: alanina oraz aminokwas **B** w stosunku **3 : 1**
  - nie występujący w przyrodzie, izomeryczny z alaniną aminokwas **A**
  - substancja nieaminokwasowa **Y**, która - po dołączeniu do peptydu - ułatwia jego transport przez błony komórkowe.
- w wyniku hydrolizy polipeptydu z udziałem karboksypeptydazy otrzymuje się tetrapeptyd oraz aminokwas **B**.
- racemiczny aminokwas **B** można otrzymać w wyniku sekwencji reakcji przedstawionej na rysunku 2
- substancja **Y** ulega ozonolizie z następczą redukcją (cynk w śr. słabo kwaśnym) tworząc trzy produkty: heksanal, propanodial i kwas 9-oksononanowy.
- substancja **Y** połączona jest w wyjściowym związku z N-terminalną resztą pentapeptydu.

Podać:

- nazwy związków: **A**, **B**, **X** i **Y**. Odpowiedź uzasadnić
- wzory lub nazwy wszystkich stereoisomerów substancji **Y**. Który z nich jest związkiem naturalnym?



Rys. 1



Rys. 2

PUNKTACJA: Wszystkie zadania po 12 pkt, **Łącznie: 60 pkt**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: **270 minut**



**Etap III**

31.03.2001

**ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

Rozwiązanie najlepiej zacząć od analizy związku **A**. Dane  $^1\text{HNMR}$  sugerują, że może to być jeden z izomerów ksylenu (protony grup metylowych w ksylenach są równocenne, nie powodują one też znaczącego rozszczepienia protonów aromatycznych, wskutek czego sygnał protonów aromatycznych uznaje się za singlet). Podana masa molowa: 106 g/mol potwierdza, że związek **A** to ksylen. Dane IR dla związku **B** (pasmo karbonylowe: 1650-1700  $\text{cm}^{-1}$  oraz szeroki sygnał: grupy hydroksylowej w zakresie: 2500 - 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) wskazują, że jest on kwasem karboksylowym, a warunki reakcji: **A**→**B** taki wniosek potwierdzają (utlenianie łańcucha bocznego przy pierścieniu benzenu). Reakcja: **B**→**C** może oznaczać tworzenie bezwodnika, spośród trzech możliwych izomerów kwasu ftalowego najłatwiej powstaje cykliczny bezwodnik kwasu o-ftalowego. Jednocześnie oznacza to, że związkiem **A** jest o-ksylen. Dane IR związku **C** (pasmo: 1865  $\text{cm}^{-1}$ ) potwierdzają obecność bezwodnika. Dalej należy wnioskować, że związkiem **D** jest ftalimid, a **E** to ftalimidek potasowy (masa molowa tego ostatniego wynosi 185 g/mol:  $M[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NK}] = 96 + 4 + 32 + 14 + 39 = 185 \text{ g/mol}$ ). Wzór sumaryczny związku **G** wskazuje, że zawiera on dwie reszty ftalimidowe, a na resztę pochodzącą od związku **F** pozostaje  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (o masie molowej 58).  $129 - 58 = 71$ , co oznacza że związek **F** ma wzór sumaryczny:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$  i konsekwentnie: związek **H** ma wzór sumaryczny:  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Aby wszystkie warunki zadania zostały spełnione związek **H** musi mieć strukturę 1,3-diaminopropan-2-olu, a związek **F** – 1,3-dichloropropan-2-olu.

W widmach w podczerwieni, w zakresie: powyżej 3100  $\text{cm}^{-1}$ , występują pasma związane z drganiami walencyjnymi wiązań OH oraz NH. Takie grupy występują w strukturze kwasu

karboksylowego, jakim jest kwas o-ftalowy (**B**) oraz we ftalimidzie (**D**). Związek **C** jako bezwodnik takich ugrupowań nie zawiera.

**Punktacja:**

wzory strukturalne związków <b>A, B, C, D, E, F, G i H</b>	8 pkt.
uzasadnienie położenia pasm IR w widmie związków <b>B i D</b>	2 pkt.
uzasadnienie braku pasma w widmie związku <b>C</b>	2 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>12 pkt.</b>

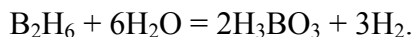
**ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

Z wartości gęstości gazu w warunkach normalnych obliczamy masę molową,

$$M_x = 1,232 \cdot 22,4 = 27,6 \text{ g/mol.}$$

Taka masa molowa związku **A** oznacza, że masa molowa każdego z tworzących związek pierwiastków musi być mniejsza od masy molowej glinu (27 g/mol). Ze względu na gazową postać związku **A**, wykluczamy z dalszych rozważań lit, beryl, sód i magnez. Ze względu na właściwości chemiczne wykluczamy też pierwiastki VIII grupy układu okresowego: hel i neon. Pozostają zatem: wodór, bor, węgiel, azot, tlen i fluor. Różnica między masami molowymi związku **A** i fluoru wynosi  $27,6 - 19 = 8,6 \text{ g/mol}$  – to za mało na połączenie fluoru z tlenem, azotem, węglem lub borem, a za dużo na połączenie z wodorem, z czego wynika wykluczenie fluoru. Rozumując analogicznie, wykluczamy połączenia tlenu z azotem, węglem i wodorem, a ponieważ brak jest gazowych połączeń boru i tlenu odrzucamy tlen. Połączenie tlenu z borem można też wykluczyć matematycznie. Żadne z dwupierwiastkowych połączeń między azotem, węglem i borem nie jest gazem. Żadne z połączeń azotu lub węgla z wodorem nie daje kwasu w reakcji z wodą. Pozostaje zatem połączenie boru z wodorem, a masa molowa związku **A** pozwala jednoznacznie określić, że jest to **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**.

Reakcja związku **A** z wodą zachodzi według równania:



Masa molowa kwasu ortoborowego wynosi  $M[\text{H}_3\text{BO}_3] = 61,8 \text{ g/mol}$ . Z dwóch moli **B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** powstają 4 mole kwasu co odpowiada masie:

$$4 \cdot 61,8 = 247,2\text{g,}$$

jednocześnie zużyto 12 moli wody, co odpowiada masie:  $12 \cdot 18 = 216 \text{ g}$ . Zatem pozostało

$$500 - 216 = 284 \text{ g wody.}$$

W 100 g wody rozpuszcza się 6,4 g kwasu, zatem w 284 g rozpuszcza się

$$6,4 \cdot 2,84 = 18,2 \text{ g.}$$

**Wykryształizowało więc 247,2 – 18,2 = 229 g kwasu ortoborowego.**

**Punktacja:**

1. Prawidłową identyfikację związku <b>A</b> jako <b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	– 3 pkt.
2. Uzasadnienie identyfikacji	– 2 pkt.
3. Prawidłowe napisanie reakcji <b>A</b> z wodą	– 2 pkt.
4. Za prawidłową nazwę systematyczną kwasu <b>K</b>	– 1 pkt.
5. Obliczenie masy kryształów	– 4 pkt.
<b>RAZEM:</b>	<b>12 pkt</b>

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

1. Próbką zawierała 8 milimoli NaOH. Objętość roztworu HCl o stężeniu  $0,2000 \text{ mol/dm}^3$  potrzebna do zobojętnienia takiej próbki (punkt równoważności) wynosi  $40,00 \text{ cm}^3$ . Całkowita objętość roztworu wynosi wtedy  $100 \text{ cm}^3$ .

a) Przy użyciu oranżu metylowego zmiana barwy następuje dla nadmiaru kwasu (po punkcie równoważności).

Wówczas ilość milimoli  $\text{H}^+ = 10^{-4,4} \cdot 100 = 4 \cdot 10^{-3}$  milimola

Objętość roztworu HCl dodanego w nadmiarze wynosi  $4 \cdot 10^{-3} \text{ milimola} / 0,2 \text{ milimol/cm}^3 = 0,02 \text{ cm}^3$ , a objętość w punkcie końcowym:  $40,02 \text{ cm}^3$

b) Przy użyciu fenoloftaleiny zmiana barwy występuje przed osiągnięciem punktu równoważności, w roztworze pozostaje pewna ilość niezobojętnionej zasady.

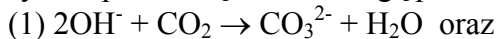
Ilość milimoli  $\text{OH}^- = 10^{(\text{pH}-14)} \cdot 100 = 10^{-5,8} \cdot 100 = 1,6 \cdot 10^{-4}$  milimola

Do zobojętnienia takiej ilości zasady potrzeba  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ milimola} / 0,2 \text{ milimola/cm}^3 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$  roztworu kwasu, a objętość zużytego kwasu wynosi praktycznie  $40,00 \text{ cm}^3$ .

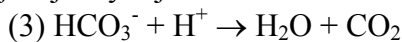
W rezultacie różnice między punktem zmiany barwy i punktem równoważności wynoszą: (a)  $0,02 \text{ cm}^3$  i (b)  $-8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Ilości te nie przekraczają błędu odczytu objętości z biurety, czyli oba wskaźniki mogą być stosowane.

2. W wyniku pochłonięcia  $\text{CO}_2$  mogą przebiegać reakcje:

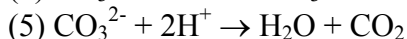


Dla reakcji (2) z jednego jonu  $\text{OH}^-$  powstaje jeden jon  $\text{HCO}_3^-$ . W trakcie miareczkowania reaguje z jednym jonem  $\text{H}^+$ :



Po zsumowaniu reakcji (2) i (3) otrzymujemy:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , czyli reakcję taką, jaka przebiega w nieobecności  $\text{CO}_2$ . Pochłonięcie  $\text{CO}_2$  w tym przypadku nie prowadzi do błędu analizy.

Jest to jednak szczególnie przypadek. Początkowo, w roztworze silnie zasadowym przebiega reakcja (1). W reakcji tej z dwóch jonów  $\text{OH}^-$  powstaje jeden jon  $\text{CO}_3^{2-}$ . W trakcie miareczkowania mogą w rezultacie przebiegać reakcje:



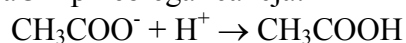
Jedynie zsumowanie równań (1) i (5) prowadzi do równania reakcji bez wpływu  $\text{CO}_2$ . Gdy przebiega reakcja (4), wynik miareczkowania jest błędny.

Jak wskazują wartości  $\text{pK}_{a1}$  i  $\text{pK}_{a2}$ , reakcja opisana równaniem (5) przebiega w roztworze o odczynie kwaśnym. Dopiero po jej zakończeniu oranż metylowy zmienia barwę. Fenoloftaleina natomiast odbarwia się już przy wartościach pH, dla których reakcja (5) nie może przebiec. W rezultacie należy użyć oranżu metylowego, aby wyeliminować błąd związany z wpływem  $\text{CO}_2$ .

Można też uznać dyskusję, w której reakcja (2) nie jest uwzględniana.

3. Przy miareczkowaniu mieszaniny wodorotlenku sodu i octanu sodu najpierw ulegną zobojętnieniu jony wodorotlenowe z NaOH. W rezultacie, w obecności fenoloftaleiny odbarwienie nastąpi po zobojętnieniu NaOH. Przy użyciu tego wskaźnika nie można określić całkowitej zawartości obu zasad w roztworze.

Po zobojętnieniu NaOH przebiega reakcja:



i tworzy się bufor octanowy. W punkcie równoważności otrzymujemy roztwór kwasu octowego, łączna objętość dodanego kwasu wynosi  $49,50 \text{ cm}^3$ , a sumaryczna objętość roztworu wynosi  $109,5 \text{ cm}^3$  ( $60 + 49,5$ )

Stężenie kwasu octowego,  $c_{kw} = 1,9 \text{ milimola} / 109,5 \text{ cm}^3 = 0,017 \text{ mol/dm}^3$

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_a c_{kw})^{1/2} = (10^{-4,8} \cdot 0,017)^{1/2} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, (\text{pH} = 3,28)$$

Stężenie jonów  $H^+$  jest na tyle małe w porównaniu ze stężeniem kwasu octowego (stopień dysocjacji 3%), że uzasadnione było korzystanie z równania przybliżonego.

Otrzymana wartość pH wskazuje, że zmiana barwy oranżu metylowego nastąpiła przed osiągnięciem punktu równoważności. Wartość pH może być wówczas opisana tak jak dla buforu i wyrażona równaniem:

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{\text{ilość milimoli } CH_3COO^-}{\text{ilość milimoli } CH_3COOH} \right), \text{ czyli:}$$

$$4,4 = 4,8 + \log \left( \frac{x}{(1,9-x)} \right)$$

Stąd ilość milimoli  $CH_3COO^-$ ,  $x = 0,54$ , czyli nie wszystkie jony octanowe uległy zobojętnieniu.

Wynik miareczkowania wobec oranżu metylowego również nie odpowiada sumarycznej zawartości obu zasad w roztworze.

W trakcie miareczkowania zmiana barwy oranżu metylowego jest płynna, dlatego w praktyce stosuje się miareczkowanie wobec buforu porównawczego (o pH takim jak w punkcie równoważności), zawierającym oranż metylowy.

### Punktacja

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. Obliczenie objętości roztworu HCl odpowiadającej zmianie barwy oranżu metylowego   | 1,5p.         |
| Obliczenie objętości roztworu HCl odpowiadającej odbarwieniu fenoloftaleiny   | 1,5p.         |
| Wyciągnięcie wniosku dotyczącego przydatności tych wskaźników   | 1p.           |
| 2. Zapisanie równań reakcji   | 1p.           |
| Stwierdzenie, że należy użyć oranżu metylowego  |               |
| 1p.   |               |
| Uzasadnienie  | 2p.           |
| 3. Wykazanie, że w obecności fenoloftaleiny nie można oznaczyć sumarycznej zawartości obu zasad   | 1,5p.         |
| Stwierdzenie, że w obecności oranżu metylowego nie można oznaczyć sumarycznej zawartości obu zasad (bez przeprowadzenia obliczeń, np. przez stwierdzenie, że zmiana barwy następuje przed osiągnięciem punktu równoważności itp.) | 1p.           |
| Uzasadnienie tego wniosku za pomocą obliczeń  | <u>1,5p.</u>  |
| <b>RAZEM:</b>   | <b>12,0p.</b> |

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a) Istnieją różne szczegółowe metody rozwiązania tego problemu. W jednym z zadań w folderze z zadaniami etapu wstępnego rozwiązywany był podobny przypadek. Z zamieszczonego tam wyprowadzenia wynika, że względna zmiana wielkości stanowiącej łączną miarę ciśnienia reagentów jest równa ilorazowi aktualnego  $p(t)$  i początkowego  $p^0$  ciśnienia (lub stężenia) wybranego (i-tego) substratu.:

$$\frac{P_{\text{calk}} - P_{\text{calk}}^{\infty}}{P_{\text{calk}}^0 - P_{\text{calk}}^{\infty}} = \frac{c(t)}{c^0} = \frac{p_i(t)}{p_i^0} \quad (1)$$

Ze względu na to, że początkowe (a więc i aktualne w dowolnej chwili) ciśnienia tlenu węgla i chloru były jednakowe, prawdziwe są zależności:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = p_i \quad (2)$$

$$p_{\text{CO}}^0 = p_{\text{Cl}_2}^0 = \frac{1}{2} P_{\text{calk}}^0 \quad (3)$$

a więc równanie (1) można przekształcić do postaci, pozwalającej na obliczenie ciśnień cząstkowych każdego z substratów

$$p_i(t) = \left( \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{calc}}^{\infty}}{P_{\text{calc}}^0 - P_{\text{calc}}^{\infty}} \right) \frac{P_{\text{calc}}^0}{2}$$

Z treści zadania wynika, że synteza fosgenu przebiega nieodwracalnie do końca, a więc, biorąc pod uwagę wyjściowy skład mieszaniny i stechiometrię reakcji, dochodzimy do wniosku, że asymptotyczne ( $t \rightarrow \infty$ ) ciśnienie całkowite w układzie wynosić będzie:

$$P_{\text{calc}}^{\infty} = P_{\text{calc}}^0 / 2 = 48,25 \text{ kPa}$$

Na tej podstawie obliczamy cząstkowe ciśnienia substratów:

$t$ [min]	0	5	14	25	45	75	115
$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2}$ [kPa]	48,25	38,85	28,45	21,85	14,85	10,35	7,15

Inna (prostsza) metoda obliczania ciśnień cząstkowych nie wymaga znajomości wyprowadzeń wzoru typu (1) podanych w zadaniach przygotowawczych. Zestawione w tabeli ciśnienia można bowiem otrzymać poprzez prosty bilans stechiometryczny:

Aktualne cząstkowe ciśnienie CO (lub  $\text{Cl}_2$ ):  $p_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{calc}}^0}{2} - \Delta P$

Aktualne ciśnienie całkowite w układzie:  $P_{\text{calc}} = P_{\text{calc}}^0 - \Delta P$

Z połączenia tych równań wynika  $P_{\text{CO}} = P_{\text{calc}} - \frac{P_{\text{calc}}^0}{2}$

**b)** Ogólne równanie kinetyczne reakcji syntezy fosgenu ma postać

$$v = k \times p_{\text{CO}}^{\alpha} \times p_{\text{Cl}_2}^{\beta}$$

Ze względu na równość między cząstkowymi ciśnieniami CO i  $\text{Cl}_2$  można zapisać:

$$v = k \times p_i^{\alpha+\beta}$$

gdzie ( $\alpha + \beta$ ) jest poszukiwanym całkowitym kinetycznym rzędem reakcji. Dla jego wyznaczenia można więc oprzeć się na analizie zmian ciśnień jednego z wybranych substratów w czasie.

Diagnoza rzędu reakcji może polegać na badaniu, w jakim układzie współrzędnych ( $\ln p_i$ ,  $1/p_i$  itd.) w funkcji czasu obserwuje się wykres liniowy o nachyleniu będącym miarą stałą szybkości. Można też wyznaczać stałe szybkości dla kolejnych pomiarów - prawdziwy jest taki rząd reakcji, dla którego otrzymuje się szereg zbliżonych wartości stałych szybkości, różniących się nieznacznie ze względu na błąd pomiaru kinetycznego. Analiza wyników wskazuje na reakcję drugiego rzędu. Wtedy:

$$k = \left( \frac{1}{p_i} - \frac{1}{p_i^0} \right) / t$$

$t$ [min]	5	14	25	45	75	115
$k$ [kPa <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$

Średnia wartość stałej szybkości wynosi  $k = 1,01 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .



Z analizy nachylenia liniowego wykresu  $1/p_i = f(t)$  otrzymuje się wartość  $k = 1,03 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Za prawidłowe uznaje się wartości  $k$  z przedziału  $(1,00 - 1,04) \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

c) Dla reakcji II rzędu z równania kinetycznego można wyprowadzić zależność na czas połówkowy reakcji:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kp^0}$$

Biorąc np. wartość  $k = 1,03 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , czyli  $1,72 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$  otrzymujemy czas połówkowy reakcji  $\tau_{1/2} = 1205 \text{ s}$  (czyli 20 min 5 s).

Jak widać, im wyższe jest początkowe ciśnienie substratów, tym czas połówkowy jest krótszy.

### Punktacja:

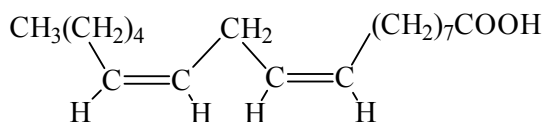
a) za wyprowadzenie zależności na $p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = p$ (dowolną metodą)	3,0 pkt.
za obliczenie wartości liczbowych $p$	2,0 pkt
b) za równanie kinetyczne syntezy fosgeny	0,5 pkt
za wyznaczenie rzędu reakcji (dowolną metodą)	3,0 pkt
za liczbową wartość stałej szybkości	1,0 pkt.
za miano stałej szybkości	0,5 pkt
c) za wyrażenie na czas połówkowy	1,0 pkt
za wartość liczbową $\tau_{1/2}$	0,5 pkt
za wniosek o zależności $\tau_{1/2}$ od stężeń reagentów	<u>0,5 pkt.</u>
RAZEM:	12,0 pkt.

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

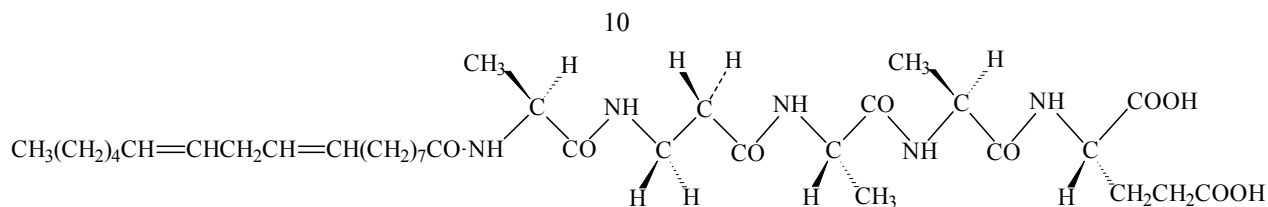
W oparciu o budowę produktów ozonolizy związku **Y** stwierdzamy, że jest to nienasycony kwas tłuszczowy zawierający 18 atomów węgla i 2 podwójne wiązania między atomami węgla: 9 i 10 oraz 12 i 13. Jest to zatem kwas 9,12-oktadekadienowy. Jedynym rodzajem stereoizomerii występującym w tym kwasie jest izomeria geometryczna: E-Z. Możliwe są tu zatem 4 stereoizomery

kwas (9E, 12E) - 9,12-oktadekadienowy	kwas (9E, 12Z) - 9,12-oktadekadienowy
kwas (9Z, 12E) - 9,12-oktadekadienowy	kwas (9Z, 12Z) - 9,12-oktadekadienowy

Naturalnym kwasem jest kwas (9Z.12Z) - jest to kwas linolowy



Z podanej na rys. 2 sekwencji reakcji wnioskujemy, że związek **X** to kwas pentanodiowy, zaś aminokwas **B** to kwas glutaminowy. Izomeryczny z alaniną nie występujący w przyrodzie aminokwas **A** jest łatwo identyfikowalny w cząsteczce polipeptydu (gdyż jego grupa aminowa nie znajduje się w położeniu  $\alpha$ ). Jest to kwas 3-aminopropionowy. Ponieważ kwas glutaminowy tworzy się w trakcie hydrolizy z udziałem karboksypeptydazy, więc musi to być aminokwas C-terminalny. Z podanego stosunku oraz z faktu, że rozpatrywany polipeptyd jest pentapeptydem, wnioskujemy, że w jego cząsteczce może być obecna jedynie jedna cząsteczka kwasu glutaminowego oraz 3 cząsteczki alaniny. Ponieważ związek **Y** tworzy się w wyniku hydrolizy, zatem połączenie ze skrajnym aminokwasem w sekwencji peptydowej może nastąpić jedynie poprzez wiązanie amidowe utworzone kosztem grupy kwasowej kwasu **Y** oraz grupy aminowej skrajnego N-terminalnego aminokwasu. Biorąc pod uwagę, że naturalne aminokwasy mają konfigurację absolutną S, otrzymujemy następujący rozkład brakujących grup i atomów:



**Punktacja:**

Za prawidłowe uzupełnienie wzoru	3 pkt
Za prawidłowe nazwy związków: A, B, X i Y po 0,5 pkt	2 pkt
Za uzasadnienie identyfikacji związków A, B, X i Y po 1 pkt	4 pkt
Za podanie nazw lub wzorów stereoisomerów związku Y	2 pkt
Za wskazanie stereoisomeru naturalnego	<u>1 pkt</u>
<b>RAZEM ZA ZADANIE:</b>	<b>12 pkt</b>