



Etap 0

Zadania teoretyczne

CZĘŚĆ A: Zadania obowiązkowe

Zadanie 1A

Rozpad promieniotwórczy jako przykład problemu kinetycznego

Jeden ze sposobów oznaczania wieku minerałów („datowania”) jest tzw. „metoda argonowa”. Polega na porównaniu zawartości promieniotwórczego izotopu ^{40}K i okludowanego (uwięzionego w porach skały) izotopu ^{40}Ar . W najprostszej wersji tej metody zakłada się, że cała ilość argonu-40 jest produktem promieniotwórczego rozpadu ^{40}K . Okres połowicznego rozpadu izotopu ^{40}K jest tak długi ($1,3 \times 10^9$ lat), że metodą argonową można oznaczać wiek minerałów, porównywalny z wiekiem Ziemi.

Próbka pewnego minerału zawierała 0,072 g potasu-40, a z porów tej próbki uzyskano 82 cm^3 argonu-40 (w temp. 290 K i pod ciśnieniem 1013 hPa).

1. Napisz równanie kinetyczne stanowiące podstawę obliczenia wieku minerału
2. Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego, odpowiadającą podanemu w treści zadania czasowi połowicznego rozpadu ^{40}K .
3. Oblicz wiek minerału.

Zadanie 2A

Identyfikacja soli

Biała sól dobrze rozpuszcza się w wodzie, powstaje bezbarwny roztwór o odczynie kwaśnym. Po dodaniu roztworu kwasu solnego nie wytrąca się osad. Po dodaniu roztworu NaOH wytrąca się osad (i), trudno rozpuszczalny w nadmiarze zasady. Po dodaniu roztworu NH_3 również wytrąca się osad (ii), rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (iii). Po dodaniu roztworu tioacetamidu i ogrzaniu (iv) wytrąca się żółtopomarańczowy osad (v) rozpuszczalny w stężonym roztworze HCl (vi), nierozpuszczalny w roztworze KOH. Po dodaniu roztworu AgNO_3 do roztworu badanej soli wytrąca się biały osad (vii), ciemniejący na świetle, dobrze rozpuszczalny w roztworze NH_3 (viii).

Zidentyfikuj tę sól. Zapisz jonowo zbilansowane równania przebiegających reakcji, dotyczących operacji oznaczonych (i) – (viii).

Zadanie 3A

Identyfikacja soli

1. Podaj wzory chemiczne następujących substancji:
 - a) Azotanu(V) amonu
 - b) Szczawianu sodu
 - c) Hydroksyloaminy
 - d) Amidku sodu
 - e) Siarczanu(IV) potasu
 - f) Monowodorofosforanu(V) sodu
 - g) Fluorowodoru
 - h) Kwasu fosforowego (III)

- i) 6 •hydrat chlorku glinu
 - j) 6 •hydrat siarczanu(VI) diamonu i żelaza(II)
2. Napisz jonowo wszystkie rzeczywiste reakcje zachodzące podczas rozpuszczania substancji wymienionych w pkt. a) - f) w wodzie. Podaj odczyn roztworów otrzymanych w wyniku tych reakcji.
 3. Napisz możliwe produkty reakcji zachodzących podczas dodawania do roztworów wodnych substancji: g) - j) wodorotlenku sodowego.

Zadanie 4A

Reakcje organiczne

Napisać stechiometryczne równania następujących reakcji:

- a) metylenocykloheksen + $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}$, w temp. pokojowej
- b) D-galaktoza + H_2 / Pt
- c) acetofenon + benzaldehyd + $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- d) chlorek acetylu + metyloamina (nadmiar)
- e) nitrometan + żelazo + HCl
- f) chlorek p-chlorobenzylu + H_2O
- g) acetamid + $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- h) benzonitryl + $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$
- i) 1-bromo-3-metylobutan + $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- j) 2-bromo-2-metylobutan + $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$

Zadanie 5A

Cykl termodynamiczny

Wśród wielu zastosowań prawa Hessa można wymienić wyznaczanie molowej energii (lub entalpii) sieci kryształów jonowych, czyli energii (lub entalpii) jaka uwalniałaby się w (hipotetycznym) procesie tworzenia 1 mola kryształu z izolowanych jonów w fazie gazowej. Energia (lub entalpia) sieciowa definiowana jest często jako efekt energetyczny (lub entalpowy) tego procesu z *przeciwnym znakiem* i dlatego tak określona energia (entalpia) sieciowa jest wielkością dodatnią.

1. Zestaw cykl termodynamiczny (zwany cyklem Borna-Habera) pozwalający na obliczenie entalpii sieciowej 1 mola kryształów LiCl , jeśli dane są: standardowa molowa entalpia tworzenia krystalicznego chlorku litu z metalicznego litu i gazowego chloru $\Delta H_1 = -409 \text{ kJ/mol}$, entalpia jonizacji atomów litu $\Delta H_2 = 520 \text{ kJ/mol}$, entalpia przyłączenia elektronu do atomu chloru (powinowactwo elektronowe chloru E z przeciwnym znakiem) $\Delta H_3 = -359 \text{ kJ/mol}$, entalpia sublimacji litu $\Delta H_4 = 155 \text{ kJ/mol}$, entalpia dysocjacji gazowego chloru na atomy $\Delta H_5 = 239 \text{ kJ/mol}$ Cl_2 .
2. Oblicz molową entalpię sieci krystalicznej chlorku litu.

Zadanie 6A

Punkt izoelektryczny

Wiedząc, że pI alaniny jest równy 6,02 (punkt izoelektryczny, jest to takie pH, przy którym wypadkowy ładunek aminokwasu jest równy 0), a różnica pKa (pKa_1 dla gr.-COOH, pKa_2 dla gr. NH_3^+) wynosi 7,34 oblicz:

1. Wartości pKa_1 i pKa_2

- pH roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 445 mg Ala w 50 ml H₂O i dodanie 50 ml 0,1-molowego roztworu HCl
- pH roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 445 mg Ala w 50 ml H₂O i dodanie 50 ml 0,1-molowego roztworu NaOH

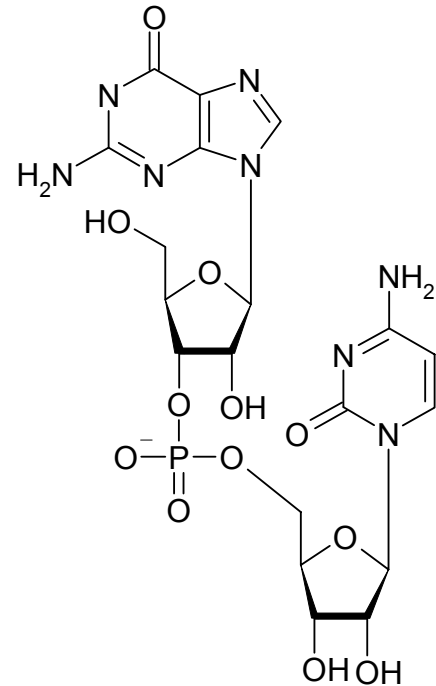
Zadanie 7A

Dinukleotyd

Na rysunku przedstawiony jest wzór dinukleotydu. Wskaż w nim następujące fragmenty struktury:

- zasadę purynową
- zasadę pirymidynową
- jednostkę cukrową
- wiązanie N-glikozydowe
- asymetryczny atom węgla
- atom węgla o hybrydyzacji sp²
- grupę hydroksylową 3'
- grupę hydroksylową 5'

Uwaga: W celu zaznaczenia odpowiednich fragmentów struktury najwygodniej na wzorze dinukleotydu umieścić strzałki z odpowiednimi numerami (np.: asymetryczny atom węgla – 5). W przypadku większych elementów struktury należy je obrysować i oznaczyć odpowiednim numerem.



Odpowiedz także na następujące pytania:

- częścią jakiej cząsteczki występującej powszechnie w organizmach żywych mógłby być ten dinukleotyd
- oblicz masę molową soli sodowej tego związku

CZĘŚĆ B: Zadania fakultatywne

Zadanie 1B

Energia i entalpia

Rozwiązując zadanie *A (Zad. 5 z części A niniejszego Folderu) dotyczące efektu energetycznego tworzenia jonowej sieci krystalicznej LiCl ograniczyłaś(-eś) się do entalpii tego procesu (ΔH). Efekt ten nie jest identyczny z efektem energetycznym (w sensie zmiany energii wewnętrznej układu ΔU).

- Napisz relację między entalpią H i energią wewnętrzną U . Jaka z tego wynika zależność między efektem cieplnym procesu prowadzonego pod stałym ciśnieniem p i w stałej objętości V ?
- Na podstawie wyznaczonego w zadaniu *A entalpowego efektu cieplnego reakcji tworzenia kryształu jonowego wyznacz odpowiadającą mu zmianę energii wewnętrznej układu (dla $T = 298$ K).
- Szukając danych do obliczeń opartych na cyklu Borna-Habera znajdujemy zwykle w tablicach *energię dysocjacji* (oznaczaną często przez D) gazowych cząsteczek, ponieważ jej wartość jest zwykle otrzymywana z eksperymentu. Wyznacz zależność między energią i entalpią dysocjacji 1 mola n -atomowych cząsteczek gazu i - na podstawie danych z zadania *A - oblicz molową energię dysocjacji cząsteczek chloru w temperaturze 298 K.

4. Jaki procent efektu energetycznego stanowi różnica między efektem entalpowym i energetycznym tworzenia sieci jonowej LiCl? Jaki procent energii D stanowi różnica między energią i entalpią dysocjacji $\text{Cl}_{2(g)}$? Porównaj oba wyniki i wyciągnij wnioski.

Zadanie 2B

Wpływ kwasowości na trwałość kompleksów

Zmieszano równe objętości roztworów AgNO_3 o stężeniu $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i NH_3 o stężeniu 1 mol/dm^3 . Do jakiej wartości pH należy doprowadzić powstały roztwór, aby stężenia kompleksów $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ i $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ były równe? Jakie będzie wtedy stężenie wolnych (nieskompleksowanych) jonów Ag^+ ? Jaki ułamek ilości moli wszystkich form srebra(I) stanowią nieskompleksowane jony Ag^+ ?

Stałe trwałości kompleksów Ag^+ z NH_3 : $\beta_1 = 2,5 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^7$

$K_a(\text{NH}_4^+) = 6,3 \cdot 10^{-10}$

Zadanie 3B

Identyfikacja związków organicznych na podstawie widm spektroskopowych.

Związek **A** charakteryzuje się następującym widmem ^1H NMR:

$\delta_{A1} = 1,05 \text{ ppm}$, tryplet, względna intensywność 3;

$\delta_{A2} = 2,4 \text{ ppm}$, kwartet, względna intensywność 2;

$\delta_{A3} = 7,0 \text{ ppm}$, singlet, względna intensywność 5.

Widmo ^1H NMR związku **B** zawiera dwie grupy sygnałów:

$\delta_{B1} = 7,3 - 8,3 \text{ ppm}$, multiplet*, względna intensywność 5;

$\delta_{B2} = 10,6 \text{ ppm}$, singlet, względna intensywność 1.

Po dodaniu D_2O do rozpuszczalnika, w którym wykonuje się widmo, sygnał δ_{B2} zanika.

Na widmach w podczerwieni zasadnicze różnice pomiędzy tymi związkami występują w zakresie ok. 1700 cm^{-1} oraz $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. W widmie związku **B** przy 1700 cm^{-1} obserwuje się bardzo intensywne pasmo, które nie występuje w widmie związku **A**. Dla związku **B** w szerokim zakresie $2500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ pojawiają się pasma o dużej intensywności, podczas gdy w widmie związku **A** występuje tylko kilka wąskich pasm w zakresie $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ o średniej intensywności.

Wiedząc, że związek **B** otrzymano w wyniku pojedynczej reakcji ze związku **A** podaj:

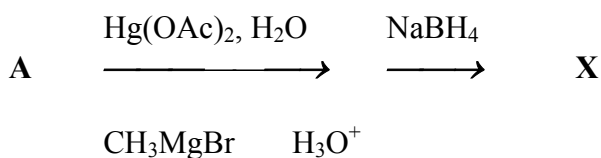
- wzory strukturalne związków **A** i **B**;
- warunki, w jakich można wykonać tę reakcję;
- interpretację obu widm ^1H NMR.

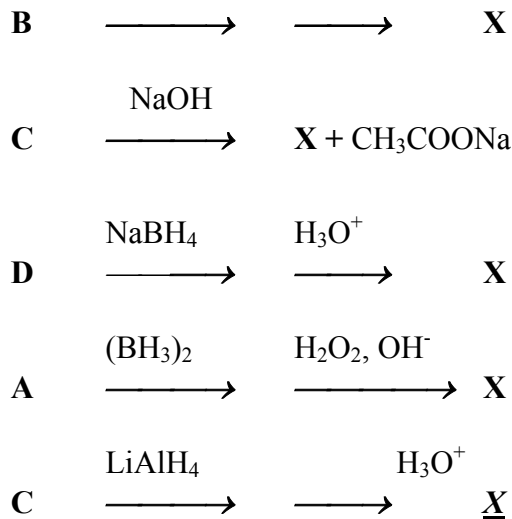
**Za multiplet uznajemy sygnał, którego kształt trudno jest rozpoznać z uwagi na zbyt małą rozdzielczość aparatu, albo pochodzący z nałożenia się dwu lub więcej sygnałów od nierównocennych (ale mających zbliżone wartości przesunięć chemicznych) protonów.*

Zadanie 4B

Reakcje związków organicznych.

Poniżej przedstawiono schematy reakcji, które prowadzą do otrzymania tego samego produktu **X** o masie molowej 46. Zidentyfikować substraty **A** – **D**.





Zadanie 5B

Zastosowanie pomiarów przewodnictwa elektrycznego

Wodne roztwory substancji dysocjujących na jony przewodzą prąd elektryczny dzięki temu, że jony te mogą z właściwą sobie szybkością poruszać się w polu elektrycznym między elektrodami pomiarowymi. Roztwory elektrolitów, podobnie jak przewodniki metaliczne, spełniają prawo Ohma. Porównując przewodnictwa różnych roztworów wygodnie jest odnieść je do jednostkowego stężenia (np. $c = 1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$), jednostkowej powierzchni elektrod pomiarowych ($A = 1 \text{ cm}^2$) i jednostkowej odległości między nimi ($l = 1 \text{ cm}$). W ten sposób definiuje się przewodnictwo molowe A_m . W praktyce tablicuje się graniczne wartości tego przewodnictwa, przewidywane (ekstrapolowane) dla nieskończenie dużego rozcieńczenia roztworu, tzn. dla roztworu, w którym stopień dysocjacji substancji rozpadającej się na jony wyniósłby 100 %.

- Na podstawie podanych informacji wyprowadź miano przewodnictwa molowego A_m jeśli jednostki długości wyraża się w cm (jedna z typowych konwencji).
- Graniczne przewodnictwo molowe A_m^∞ wodnego roztworu pewnego słabego kwasu organicznego wynosi $402,0 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Roztwór tego kwasu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wykazuje przewodnictwo molowe $15,1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
 - oblicz stopień dysocjacji słabego kwasu
 - oblicz wartość stałej dysocjacji K tego kwasu.
- Pomiary przewodnictwa roztworów związków kompleksowych mogą pomóc w ustaleniu ich struktury. W procesie syntezy chlorkowego kompleksu chromu(III) o (typowej dla tego jonu) liczbie koordynacyjnej 6 otrzymano krystaliczną substancję o sumarycznym wzorze $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wodny roztwór próbki tych kryształów wykazywał przewodnictwo molowe takie, jakie typowe jest dla substancji dysocjującej na jeden dwudodatni kation i dwa jednoujemne aniony. Na podstawie tej informacji określ strukturę związku kompleksowego.

Zadanie 6B

Jednoczesna dysocjacja kwasowa i zasadowa

Oblicz pH roztworów o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$: (a) mrówczanu amonu i (b) wodorowęglanu sodu. Stałe K_a wynoszą:

dla HCOOH	$1,6 \cdot 10^{-4}$
dla NH ₄ ⁺	$6,3 \cdot 10^{-10}$
dla H ₂ CO ₃	$4 \cdot 10^{-7}$

Zadanie 7B

Analiza tripeptydu

Z hydrolizatu pewnego białka naturalnego, po trawieniu chymotrypsyną wyodrębniono tripeptyd. Podczas oznaczania zawartości węgla i wodoru (całkowite spalanie) z próbki 10,00 mg tego tripeptydu otrzymano 21,49 mg CO_2 i 6,17 mg H_2O ; nie stwierdzono obecności tlenków siarki. Oznaczanie azotu z próbki 10,06 mg tripeptydu dało 1,1 cm^3 azotu (pomiar w warunkach normalnych).

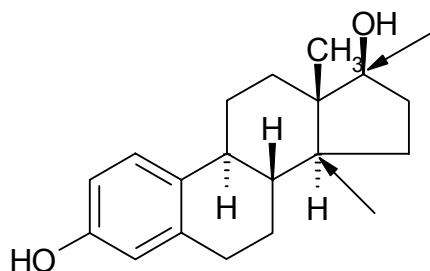
Podaj:

- wzór sumaryczny tripeptydu;
- skład aminokwasowy i sekwencję aminokwasów w tripeptydzie;
- wzór strukturalny (w konwencji wzoru Fischera) tripeptydu w punkcie izoelektrycznym;
- wzór strukturalny tripeptydu w formie występującej w środowisku kwaśnym;
- wzór strukturalny tripeptydu w formie przeważającej w środowisku zasadowym.

Zadanie 8B

Stereochemia hormonu

Poniższy wzór przedstawia strukturę estradiolu-17 β . Jest to hormon żeński występujący w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia ok. 176°C.



- Ustal liczbę asymetrycznych atomów węgla w cząsteczce tego związku.
- Określ konfiguracje absolutne przy asymetrycznych atomach węgla zaznaczonych strzałkami.
- Narysuj strukturę związku będącego enancjomerem estradiolu-17 β
- Określ z dokładnością do 2 °C temperaturę topnienia enancjomeru estradiolu-17 β .
- Czy związek ten będzie wykazywał, identyczną jak estradiol-17 β , aktywność biologiczną (odpowieź krótko uzasadnij)?

Zadanie 9B

Związki gazu szlachetnego

Już w 1933 roku na podstawie rozważań o strukturze elektronowej cząsteczek ustalono, że powinny istnieć trwałe połączenia kryptonu, ksenonu i radonu z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami. Jednak dopiero w 1960 r angielski chemik Neil Bartlett dokonał przełomowej syntezy zmieniającej pogląd chemików na trwałość „oktetu elektronowego”. Punktem wyjścia tego odkrycia była reakcja gazowego tlenu z bardzo silnym utleniaczem \mathbf{Z}_1 będącym związkiem platyny. Porównanie energii jonizacji cząsteczki O_2 z energią jonizacji jednego z gazów szlachetnych doprowadziło do wniosku, że możliwa powinna być reakcja pomiędzy gazem szlachetnym \mathbf{P}_1 a związkiem \mathbf{Z}_1 (**Reakcja 1**). Bartlett stwierdził, że jedynym produktem tej reakcji jest stabilny w temperaturze pokojowej, czerwono-pomarańczowy, stały związek \mathbf{Z}_2 o budowie jonowej. Związek ten w reakcji z wodą ulega gwałtownej

hydrolizie wydzielając gazowy pierwiastek P_1 , tlen, zakwaszający środowisko reakcji związek Z_3 oraz dwutlenek platyny (**Reakcja 2**).

Ogrzewając, naświetlając lub poddając wyładowaniom elektrycznym mieszaninę gazów P_1 oraz P_2 uzyskuje się połączenia obu pierwiastków. W zależności od zastosowanej stechiometrii powstają połączenia, w których gaz szlachetny jest na +2 (Z_4), +4 (Z_5) lub +6 (Z_6) stopniu utlenienia (**Reakcje 3,4,5**). Związek Z_6 , w którym P_1 jest na +6 stopniu utlenienia poddany hydrolizie (nadmiar wody) przekształca się w połączenie Z_7 . Jedynym dodatkowym produktem tej reakcji jest związek Z_3 (**Reakcja 6**). Związek Z_7 jest w roztworach wodnych bardzo silnym utleniaczem. Po dodaniu $Ba(OH)_2$ do zawierającego roztworu Z_7 wytrąca się osad Z_8 , w którym P_1 jest na +8 stopniu utlenienia. W wyniku tej reakcji uwalnia się również gazowy P_1 , tlen oraz woda (**Reakcja 7**).

Wiedząc, że:

- Platyna w utleniaczu Z_1 występuje na +6 stopniu utlenienia oraz, że w skład tego związku wchodzi pierwiastek P_2 ,
- masa molowa związku Z_1 wynosi 309,09.
- masa molowa związku Z_2 wynosi 440,39.

wykonaj następujące polecenia:

- Zapisz cząsteczkowo równania reakcji 1-7. Ustal wzory chemiczne oraz podaj nazwy wszystkich substancji oznaczonych symbolami Z_i i P_i . Dla reakcji 2 i 7 przedstaw uzasadnienie doboru współczynników (równania połówkowe). Wskaż, jakie funkcje pełnią w równaniach poszczególnych reagenty
- Jaka jest budowa przestrzenna:
 - Anionu istniejącego w związku Z_8
 - Związków Z_4 oraz Z_5

Zadanie 10B

Ustalenie sekwencji aminokwasów w peptydzie

W oparciu o poniższe fakty wydedukuj sekwencję heptapeptydu:

- w wyniku całkowitej hydrolizy tego peptydu otrzymano następujący skład ilościowy aminokwasów: Ala (2), Glu, Leu, Lys, Phe, Val
- peptyd poddano reakcji z 2,4-dinitrofluorobenzenem, a następnie częściowej hydrolizie. Otrzymano m.in. walinę z oznakowaną grupą α -aminową, lizynę z oznakowaną grupą ϵ -aminową i dipeptyd DNP-Val-Leu (DNP=2,4-dinitrofenyl-)
- hydroliza wyjściowego peptydu karboksypeptydazą prowadziła początkowo do odszczepienia alaniny, a następnie obserwowano wzrastające stężenie kwasu glutaminowego
- częściowa hydroliza tego peptydu prowadzi do otrzymania dipeptydu (**A**) i tripeptydu (**B**)
 - dipeptyd **A** poddano reakcji z 2,4-dinitrofluorobenzenem, a następnie częściowej hydrolizie. Otrzymano DNP-Leu i lizynę z oznakowaną grupą ϵ -aminową
 - całkowita hydroliza peptydu **B** prowadzi do otrzymania Glu, Phe i Ala. Kiedy tripeptyd **B** poddano reakcji z karboksypeptydazą mieszanina reakcyjna wykazywała wzrastające stężenie kwasu glutaminowego. W wyniku reakcji peptydu **B** z 2,4-dinitrofluorobenzenem, a następnie hydrolizie otrzymano DNP-Phe

Zadanie 11B

Aminokwasy z dwoma centrami chiralności

Wskaż wśród naturalnych aminokwasów te, które posiadają dwa centra chiralne. Ile jest możliwych izomerów konfiguracyjnych dla takich cząsteczek? Narysuj odpowiednie rzuty Fischera dla jednego aminokwasu i nazwij wg nomenklatury YUPAC



Etap 0

Rozwiązania zadań teoretycznych

CZĘŚĆ A - zadania obowiązkowe

Rozwiązanie zadania 1A

1. Rozpad promieniotwórczy jest procesem przebiegającym zgodnie z kinetyką 1 rzędu. Typowa dla reakcji chemicznej zależność, opisująca wykładniczy zanik stężenia substratu w funkcji czasu:

$$c(t) = c^0 e^{-\lambda t}$$

gdzie c^0 oznacza początkowe stężenie substratu, w przypadku reakcji rozpadu promieniotwórczego może być wyrażona w bardziej dogodnych, równoważnych postaciach, na przykład:

$$N(t) = N^0 e^{-\lambda t} \quad \text{lub} \quad m(t) = m^0 e^{-\lambda t}$$

gdzie symbole N , m oznaczają, odpowiednio, liczbę nuklidów i masę tego samego izotopu (tu: potasu-40). Czas (wiek minerału) wymaga wyznaczenia początkowej liczby nuklidów (N_0) lub masy (m_0) izotopu ^{40}K :

$$t = \frac{\ln(N_0 / N)}{\lambda} = \frac{\ln(m_0 / m)}{\lambda}$$

2. W przypadku kinetyki 1. rzędu czas połowkowy (okres połowicznego rozpadu) nie zależy od początkowych ilości substratów i wyraża się łatwym do wyprowadzenia wzorem, wynikającym z warunku: dla $t = \tau_{1/2}$ masa substratu (izotopu ^{40}K) jest równa $m_0/2$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Zatem dla ^{40}K

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 5,33 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$$

3. Poszukiwana *początkowa* masa ^{40}K jest równa sumie obecnej masy tego izotopu w próbce i masy, która uległa rozpadowi w poszukiwanym czasie t :

$$m_0 = m + x$$

Wartość x wynika z prostej stechiometrii reakcji rozpadu: 1 g ^{40}K ulega przetworzeniu w 1 g ^{40}K :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 5,33 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$$

4. Poszukiwana *początkowa* masa ^{40}K jest równa sumie obecnej masy tego izotopu w próbce i masy, która uległa rozpadowi w poszukiwanym czasie t :

$$m_0 = m + x$$

Wartość x wynika z prostej stechiometrii reakcji rozpadu: 1 g ^{40}K ulega przetworzeniu w 1 g ^{40}K :

$$x = (40/40) \times m(^{40}\text{Ar}) = m(^{40}\text{Ar})$$

gdzie $m(^{40}\text{Ar}) = pV_{\text{Ar}}M_{\text{Ar}}/(RT) = 0,138 \text{ g}$.

Zatem $x = 0,138 \text{ g}$.

Wiek minerału wynosi więc:

$$t = \frac{\ln[(m+x)/m]}{\ln 2} \tau_{1/2} = \frac{\ln[(0,072 + 0,138)/0,072]}{\ln 2} 1,3 \times 10^9 = 2,0 \times 10^9 \text{ lat}$$

Dla porównania: wiek Ziemi szacowany jest na ok. $(4,5 - 4,7) \times 10^9$ lat.

Rozwiązanie zadania 2A

Badana sól to chlorek kadmu, CdCl_2 .

- (i) $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$
- (ii) $\text{Cd}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$
- (iii) $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- (iv) $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{S}$
- (v) $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$
- (vi) $\text{CdS} + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CdCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}$
- (vii) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
- (viii) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$

Rozwiązanie zadania 3A

Pkt 1.

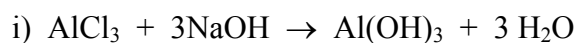
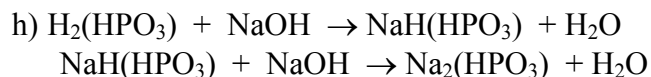
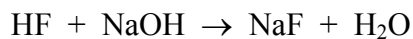
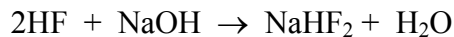
- | | |
|--|---|
| a) Azotan(V) amonu | - NH_4NO_3 |
| b) Szczawian sodu | - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ |
| c) Hydroksyloamina | - NH_2OH |
| d) Amidek sodu | - NaNH_2 |
| e) Siarczan(IV) potasu | - K_2SO_4 |
| f) Monowodorofosforan(V) sodu | - Na_2HPO_4 |
| g) Fluorowodór | - HF |
| h) Kwas fosforowy(III) | - H_3PO_3 lub $\text{H}_2(\text{HPO}_3)$ |
| i) 6 • hydrat chlorek glinu | - $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| j) 6 • hydrat siarczanu(VI) diamonu i żelaza(II) | - $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |

Pkt 2.

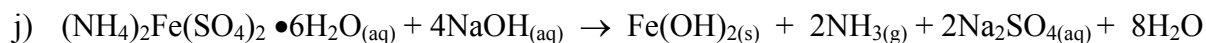
- a) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (odczyn kwaśny)
- b) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^-$
 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (odczyn zasadowy)
- c) $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+$ (odczyn lekko zasadowy)
- d) $\text{NH}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ (odczyn zasadowy)
- e) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ brak reakcji (odczyn obojętny)
- f) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (odczyn zasadowy)

Pkt 3.

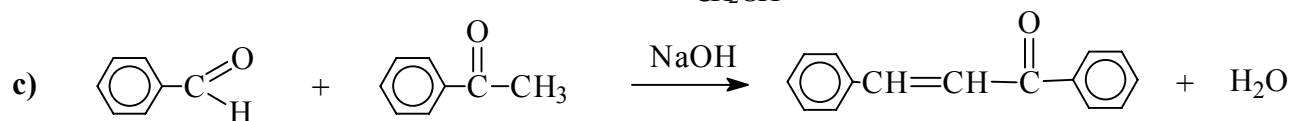
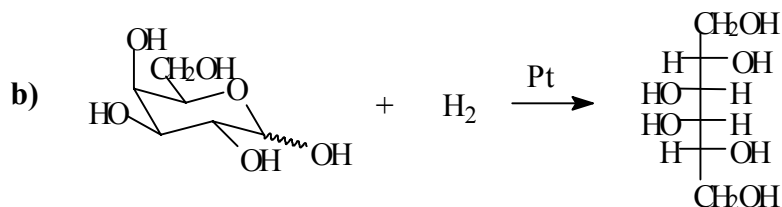
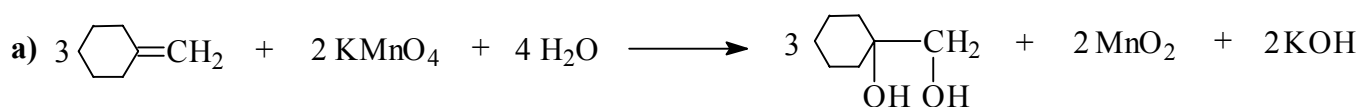
- g) $3\text{HF} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{F}_3 + \text{H}_2\text{O}$



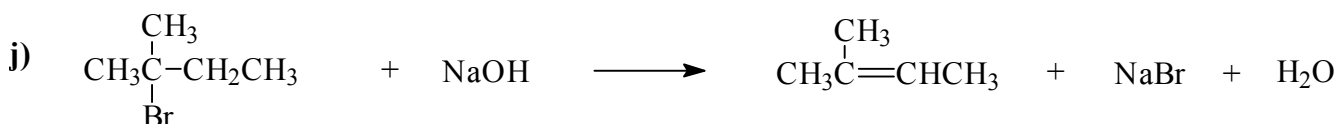
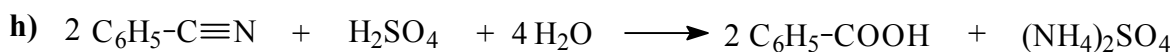
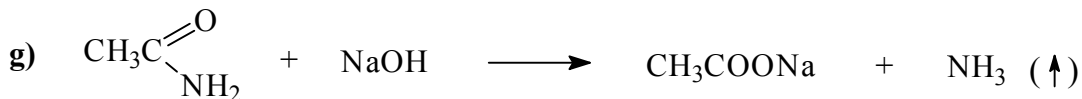
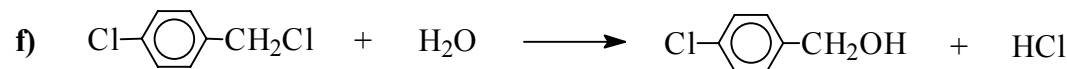
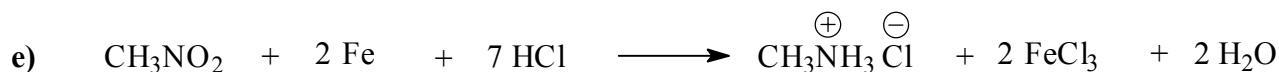
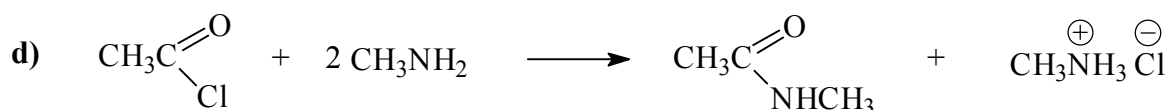
lub:



Rozwiązanie zadania 4A

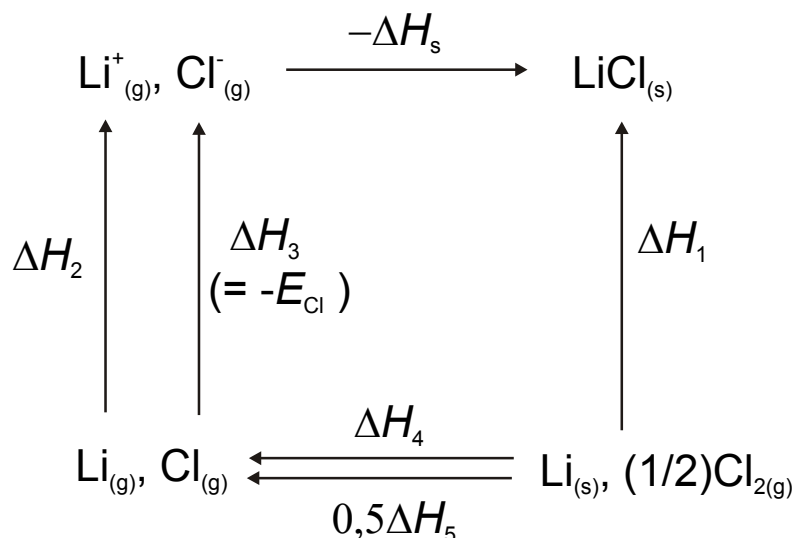


(NaOH jest tu katalizatorem. Jest to reakcja kondensacji aldolowej)



Rozwiązanie zadania 5A

1. Cykl Borna-Habera ma postać następującego cyklu termodynamicznego:



2. Bilans energetyczny tego cyklu jest następujący:

$$-\Delta H_s - \Delta H_1 + \Delta H_4 + 0,5\Delta H_5 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

i wynika z niego wyrażenie na poszukiwaną entalpię sieciową:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_s &= -\Delta H_1 + \Delta H_4 + 0,5\Delta H_5 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 409 + 155 + 0,5 \times 239 + 520 - 359 \\
 &= 844,5 \text{ kJ/mol LiCl.}
 \end{aligned}$$

a zatem tyle entalpii uwolniłoby się do otoczenia w hipotetycznym procesie tworzenia sieci krystalicznej 1 mola LiCl z izolowanych jonów składowych w fazie gazowej.

Rozwiązanie zadania 6A

1. Wiedząc, że

$$\frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = pI$$

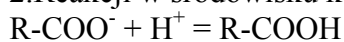
obliczamy

$$\frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 6,02$$

$$pK_{a1} + pK_{a2} = 7,34$$

czyli $pK_{a1}=2,35$ (dla gr. -COOH), $pK_{a2}=9,69$ (dla gr. NH_3^+)

2. Reakcji w środowisku kwaśnym ulega gr. COO^-



$$M_{\text{Ala}} = 89 \text{ g/mol}$$

$$n = 0,445/89 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ilość moli Ala rozpuszczona w 50 ml H}_2\text{O}$$

$$0,05 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ilość moli HCl w 50 ml}$$

W wyniku reakcji powstało więc $5 \cdot 10^{-3}$ mola chlorowodoru alaniny.
 Stężenie soli było równe $5 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$
 pH obliczymy korzystając z $pK_{a1} = 2,35$ ($K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-3}$)

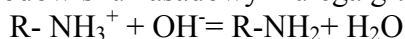
$$K = \frac{H^2}{c - H}$$

(ponieważ $c_{\text{mol}}/K < 400$, nie można zastosować uproszczonego wzoru)

$$H = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2} = 0,013$$

czyli $\text{pH} = 1,89$

3. Reakcji w środowisku zasadowym ulega gr. NH_3^+



Stężenie powstałej soli było równe $5 \cdot 10^{-2}$ (obliczenia jak w pkt.2)

Korzystamy z $pK_{a2} = 9,69$, czyli $pK_b = 4,31$ i $K_b = 4,9 \cdot 10^{-5}$

$$K_b = \frac{OH^2}{c - OH}$$

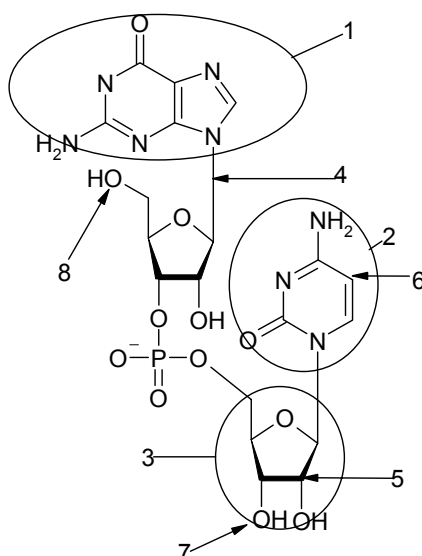
można zastosować wzór uproszczony, czyli

$$OH = \sqrt{K_b \cdot c} = 1,57 \cdot 10^{-3}$$

pH jest zatem równe 11,2

Rozwiązanie zadania 7A

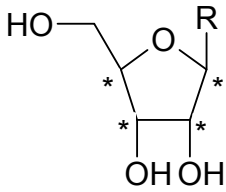
W odniesieniu do podpunktów 3,4,5,6 przedstawiono jedną z wielu możliwych poprawnych odpowiedzi (w tej cząsteczce jest więcej niż jeden asymetryczny atom węgla, więcej niż jedno wiązanie glikozydowe itd.).



Informacje dodatkowe:

- Asymetryczne atomy węgla (oznaczone

gwiazdkami) występują w jednostkach



cukrowych (po cztery w każdej)

- Wiązanie N-glikozydowe łączy resztę cukrową z zasadą, zatem w dinukleotydzie są dwa takie wiązania.
- Atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 to atomy węgla przy wiązaniach podwójnych. Znajdują się one w częściach zasadowych tego dinukleotydu. Jest ich w sumie 9.

- RNA
- 610 g/mol

CZĘŚĆ B - zadania fakultatywne

Rozwiązanie zadania 1B

- Entalpia zdefiniowana jest w sposób następujący:

$$H \equiv U + pV$$

z czego wynika zależność między efektem cieplnym reakcji pod stałym ciśnieniem ($Q_p = \Delta H$) i w stałej objętości ($Q_v = \Delta U$):

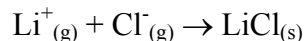
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Jeśli temperatura układu T jest stała, to iloczyn $p\Delta V$ przyjmuje znaczące wartości tylko wtedy, gdy w trakcie procesu dochodzi do zmiany liczby moli reagentów w fazie gazowej ($\Delta n_g \neq 0$), co oznacza przeniesienie pewnej części energii między układem i otoczeniem na sposób parcy zmiany objętości. Jeśli te gazowe reagenty spełniają równanie Clapeyrona, to powyższą zależność można przedstawić w równoważnej postaci:

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n_g)RT$$

Jest więc oczywiste, że efekty entalpowe odpowiadające jonizacji atomu w fazie gazowej lub przyłączeniu elektronu w fazie gazowej są praktycznie identyczne z efektami energetycznymi.

- Dla temperatury 298 K iloczyn RT ma wartość $(8,314 \times 298) \cong 2,5$ kJ
W reakcji tworzenia sieci krystalicznej z jonów Li^+ i Cl^- :

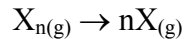


Zmiana liczby moli reagentów gazowych wynosi $\Delta n_g = -2$, zatem (uwaga na odwrotny znak entalpii sieciowej i entalpii procesu tworzenia sieci w stosunku do efektu energetycznego reakcji zapisanej w tym kierunku !):

$$(-\Delta U_s) = (-\Delta H_s) - (\Delta n_g)RT = (-\Delta H_s) + 2RT = -844,5 + 2 \times 2,5 = -839,5 \text{ kJ/mol}$$

Zatem w hipotetycznym procesie tworzenia sieci krystalicznej 1 mola $LiCl$ energia wewnętrzna układu obniża się o 839,5 kJ/mol $LiCl$, co jest równoważne efektowi cieplnemu tej reakcji w stałej objętości.

3. Reakcja atomizacji (dysocjacji) n -atomowej cząsteczki gazu X_n wyraża się równaniem:



z którego wynika, że związana jest ona ze zmianą liczby moli reagentów w fazie gazowej:

$$\Delta n_g = n-1$$

Zatem relacja między entalpią i energią atomizacji takiego gazu (w stałej temperaturze) ma postać:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT = \Delta U + (n-1)RT = D + (n-1)RT$$

Dla gazu o cząsteczkach dwuatomowych ($n=2$) otrzymujemy:

$$\Delta H = D + RT$$

Zatem energia dysocjacji cząsteczkowego chloru wynosi:

$$D = \Delta H - RT = 239 - 2,5 = 236,5 \text{ kJ/mol Cl}_2.$$

4. Dla energii sieciowej LiCl:

$$2RT/\Delta U_s = (2 \times 2,5)/839,5 = 6 \times 10^{-3}, \text{ czyli } 0,6 \%$$

Dla energii atomizacji cząsteczkowego chloru:

$$RT/D = 2,5/236,5 = 0,011, \text{ czyli } 1,1 \%$$

Wyniki te świadczą, że różnice między energiami i entalpiami rozważanych procesów nie są duże. Szczególnie dla energii sieciowych względne różnice rzędu RT mogą nawet zawierać się w błędzie wyznaczania tej wielkości wynikającym np. z eksperymentalnych błędów określania składowych efektów energetycznych procesów składających się na cykl Borna-Habera. Praktyka wskazuje, że w odniesieniu do energii atomizacji gazów, gdzie wartość RT jest bardziej istotna, jest ona zawsze stosowana przy przeliczaniu energii dysocjacji na entalpię dysocjacji.

Rozwiązanie zadania 2B

Po porównaniu równań opisujących β_1 i β_2 , stosunek stężeń kompleksów $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ i $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ będzie opisany wyrażeniem:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = (\beta_2 / \beta_1) [\text{NH}_3]$$

Stosunek stężeń kompleksów równy 1 otrzymamy dla:

$$[\text{NH}_3] = \beta_1 / \beta_2 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

W roztworze po zmieszaniu całkowite stężenie srebra(I), C_{Ag} , wynosi 10^{-4} mol/dm^3 , natomiast całkowite stężenie NH_3 , C , wynosi $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Po zakwaszeniu roztworu następuje obniżenie stężenia amoniaku, nie związanego z jonami wodorowymi.

Ponieważ $K_a = [\text{H}^+][\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = [\text{H}^+][\text{NH}_3] / (C - [\text{NH}_3])$,

po podstawieniu: $C = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ i $[\text{NH}_3] = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ do równania:

$$[\text{H}^+] = K_a (C - [\text{NH}_3]) / [\text{NH}_3],$$

otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3, \text{ czyli } \text{pH} = 5,5$$

Stężenie wolnych jonów Ag^+ można obliczyć z zależności:

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)$$

Stąd, $[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} / (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)$

Podstawiając: $C_{\text{Ag}} = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i $[\text{NH}_3] = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, otrzymamy:

$[\text{Ag}^+] = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; nieskompleksowane jony Ag^+ stanowią $6,7 \cdot 10^{-5} / 10^{-4} = 2/3$ ilości moli wszystkich form srebra(I) w tym roztworze.

Rozwiązanie zadania 3B

Dane widmowe związku B wyraźnie wskazują, że jest to kwas benzoowy (C_6H_5COOH). Podane dwa pasma absorpcji w widmie w podczerwieni są właśnie charakterystyczne dla kwasów karboksylowych. W widmie 1H NMR multiplet w zakresie 7,3 – 8,3 ppm interpretujemy jako nałożone częściowo na siebie sygnały od pięciu protonów aromatycznych. Sygnał $\delta_{B2} = 10,6$ ppm wskazuje na proton grupy karboksylowej, który łatwo wymienia się na deuter.

Z widma 1H NMR związku A wnioskujemy, że też jest aromatyczny (zawiera pierścień benzenu), podstawiony grupą nieróżnicującą przesunięcia chemiczne protonów aromatycznych, czyli prawdopodobnie podstawnikiem alkilowym. Charakterystyczne krotności sygnałów tego podstawnika interpretujemy jako pochodzące od grupy etylowej. Brak pasma absorpcyjnego w widmie w podczerwieni związku A w zakresie ok. 1700 cm^{-1} pozwala wykluczyć alternatywny związek – propiofenon (który mógłby być brany pod uwagę, jeżeli rozpatrywalibyśmy tylko wartości przesunięć protonów grupy etylowej). Wniosek: związek A to etylobenzen.

Sygnał δ_{A1} przypisujemy grupie metylowej, δ_{A2} – grupie metylenowej, a δ_{A3} protonom aromatycznym.

Rozpatrywana reakcja to utlenianie łańcucha bocznego pochodnych benzenu do aromatycznych kwasów karboksylowych. Najczęściej stosowanym utleniaczem jest manganian(VII) potasu w podwyższonej temperaturze. Stosuje się również dichromian(VI) sodu lub potasu w obecności kwasu siarkowego(VI) lub tritlenek chromu(VI) w lodowatym kwasie octowym. Jeszcze inny odczynnik to ditlenek ołowiu(IV) w obecności wodorotlenku potasu.

Rozwiązanie zadania 4B

Podane reakcje dotyczą otrzymywania alkoholi. Masa molowa związku **X** odpowiada etanolowi.. A zatem: **A** – eten, **B** – metanal, **C** – octan etylu, **D** – etanal.

Rozwiązanie zadania 5B

1, Jeśli odległość między elektrodami wyrazić w centymetrach, powierzchnię w cm^2 , opór elektryczny w omach, to wymiarem przewodnictwa molowego jest $\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$. Wynika to z następującego rozumowania.

Opór elektryczny R roztworu, który spełnia prawo Ohma, jest tym większy, im większa jest odległość między elektrodami pomiarowymi l oraz im mniejsze są: powierzchnia tych elektrod S oraz stężenie substancji dysocjującej na jony c . Współczynnikiem proporcjonalności jest odwrotność przewodnictwa molowego A :

$$R = \frac{1}{A} \frac{l}{Sc}$$

Zatem wymiar przewodnictwa molowego wynika z zależności:

$$[A] = \left[\frac{1}{R} \frac{l}{Sc} \right] = \frac{\text{cm} \cdot \text{cm}^3}{\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}} = \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$$

W powyższym wyprowadzeniu stężenie wyrażono w mol/cm^3 . Jeśli przewodnictwo ma odnosić się do stężenia $1\text{ mol}/\text{dm}^3$, trzeba wartość obliczoną dla $[c]=\text{mol}/\text{cm}^3$ pomnożyć przez 1000:

$$A = \frac{1000}{R} \frac{l}{Sc[\text{mol}/\text{dm}^3]}$$

Uwaga: w literaturze można spotkać różne konwencje odnośnie jednostek Λ i powiązanego z tą wielkością tzw. przewodnictwa właściwego.

2. a) Przewodnictwo molowe 0,1-molowego roztworu słabego kwasu jest znacznie niższe od przewodnictwa w granicznym rozcieńczeniu. Problem postawiony w zadaniu jest rozwiązywalny, jeśli założymy, że obniżone przewodnictwo molowe roztworu 0,1-molowego wynika wyłącznie z niecałkowitej dysocjacji kwasu w tym roztworze. Można wtedy z dobrym przybliżeniem zdefiniować stopień dysocjacji kwasu (α) jako stosunek dwóch przewodnictw molowych (skoro w nieskończenie rozcieńczonym roztworze dysocjacja powinna być całkowita):

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = 0,0376 \approx 3,8\%$$

Z drugiej strony, zgodnie z prawem rozcieńczeń Ostwalda stała dysocjacji wiąże się ze stopniem dysocjacji α (a więc także ze stosunkiem przewodnictw) relacją:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

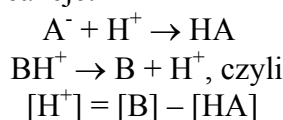
Tak określona stała dysocjacji wynosi $1,47 \times 10^{-4}$ (jeśli stężenie wyrażone jest w mol/dm³).

3. Pomiary przewodnictwa wskazują, że związek kompleksowy o sumarycznym wzorze $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ składa się z kationu kompleksowego o składzie: $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ i 2 anionów Cl^- . Szósta cząsteczka wody ma charakter wody krystalizacyjnej, która nie wchodzi w wewnętrzną sferę koordynacyjną jonu Cr(III) .

Rozwiązanie zadania 6B

Roztwór z p. (a) stanowi mieszaninę słabej zasady (jony mrówczanowe, A^-) i słabego kwasu (jony amonowe, BH^+), o jednakowych stężeniach analitycznych, C .

Ponieważ przebiegają reakcje:



Ponieważ

$$\begin{aligned} K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ i } \quad K_a(\text{BH}^+) = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \\ [\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})} \quad \quad [\text{B}] = K_a(\text{BH}^+) \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

Stąd:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{BH}^+) \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}$$

Po uporządkowaniu i przyjęciu, że $[\text{BH}^+] = [\text{A}^-] = C$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a(\text{BH}^+) K_a(\text{HA}) C / (K_a(\text{HA}) + C)$$

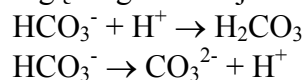
Przyjmując, że $C \gg K_a(\text{HA})$, otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = (K_a(\text{BH}^+) K_a(\text{HA}))^{1/2}$$

Identyczną zależność otrzymamy z warunku:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HA}] - [\text{B}]$$

Analogiczne równanie uzyskamy też w przypadku (b), gdzie formą BH^+ i A^- jest ten sam jon HCO_3^- . Jony HCO_3^- mogą ulegać reakcjom:



$$[\text{H}^+] = (K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) K_a(\text{HCO}_3^-))^{1/2}$$

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$(a) [H^+] = (6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 1,6 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3; \text{ pH} = 6,5$$

$$(b) [H^+] = (4 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 4,5 \cdot 10^{-9}; \text{ pH} = 8,4$$

Rozwiązanie zadania 7B

a) Ustalamy wzór sumaryczny dipeptydu. W 21,49 mg CO₂ jest zawarte:

$$21,49 \times 12 / 44 = 5,861 \text{ mg węgla};$$

w 6,17 mg H₂O znajduje się:

$$6,17 \times 2 / 18 = 0,686 \text{ mg wodoru};$$

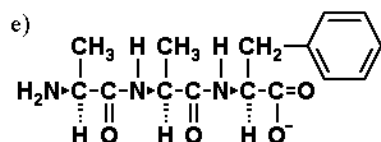
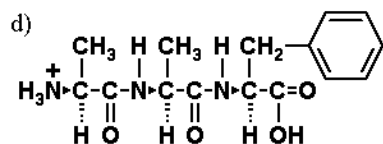
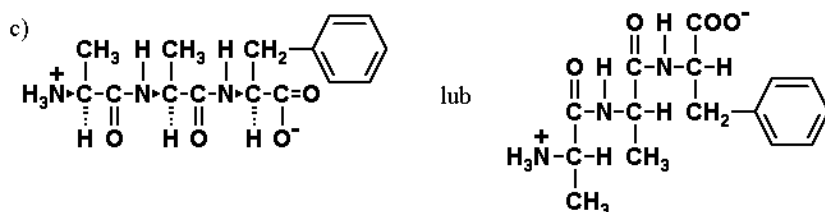
$$1,1 \text{ cm}^3 \text{ azotu to: } 1,1 / 22,4 \times 28 = 1,375 \text{ mg.}$$

Skład procentowy tripeptydu: C – 58,61 %, H – 6,86 %, N – 13,67 % (w 100 g tripeptydu jest: 13,75 : 10,06 x 10 = 13,67 g), O – 20,86 % (z różnicy od 100%).

$$\text{A więc: } 58,61 / 12 : 6,86 / 1 : 13,67 / 14 : 20,86 / 16 = 4,884 : 6,86 : 0,976 : 1,304 = \\ = 5,00 : 7,03 : 1 : 1,34 \cong 15 : 21 : 3 : 4.$$

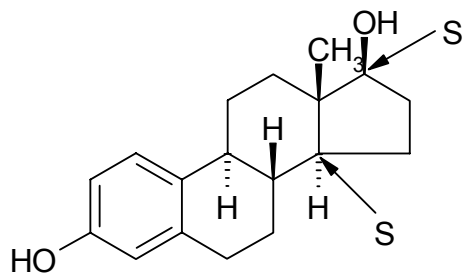
Wzór empiryczny tripeptydu to: C₁₅H₂₁N₃O₄. Stwierdzamy, że wyznaczony wzór empiryczny jest wzorem sumarycznym, ponieważ dla wzorów stanowiących wielokrotności wyznaczonego wzoru nie można im przypisać struktury tripeptydu.

b) Ustalamy sekwencję aminokwasów w tripeptydzie. Chymotrypsyna hydrolizuje przede wszystkim wiązania peptydowe, w których biorą udział grupy karboksylowe aminokwasów aromatycznych. I rzeczywiście stosunkowo mała zawartość wodoru w tripeptydzie sugeruje obecność aminokwasu aromatycznego. Liczby atomów tlenu oraz azotu we wzorze sumarycznym wskazują, że aminokwasy wchodzące w skład tego tripeptydu nie mogą zawierać żadnych grup bocznych z tymi pierwiastkami. Aminokwasem aromatycznym jest zatem fenyloalanina, o wzorze C₉H₁₁NO₂. Ustalamy teraz wzór sumaryczny dipeptydu hipotetycznie powstałego po odcięciu fenyloalaniny od tripeptydu: C₁₅H₂₁N₃O₄ + H₂O - C₉H₁₁NO₂ = C₆H₁₂N₂O₃. Spośród wszystkich aminokwasów białkowych wzór ten może odpowiadać tylko dwóm cząsteczkom alaniny. Zatem ustalamy jednoznacznie, że szukanym tripeptydem jest Ala-Ala-Phe.



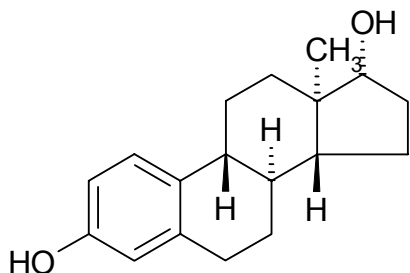
Rozwiązanie zadania 8B

1. 5 asymetrycznych atomów węgla
- 2.

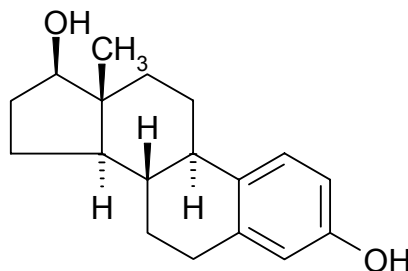
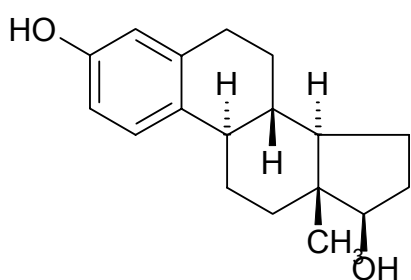


3. Wzór strukturalny enancjomeru estradiolu-17 β :

Możliwe są również inne sposoby przedstawienia wzoru tego związku. Enancjomer jest odbiciem



lustrzanym. W enancjomerze wszystkie atomy asymetryczne powinny mieć przeciwną konfigurację absolutną. Poniżej inne możliwości schematycznego przedstawienia enancjomeru estradiolu-17 β :



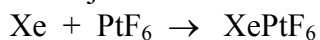
4. Temperatura topnienia enancjomerów, jak i większość ich właściwości fizycznych jest identyczna, więc wynosi 176°C.

5. Nie, aktywność biologiczna enancjomerów jest z reguły zupełnie różna. Jest to związane z tym, że układy biologiczne stanowią środowisko asymetryczne (są zbudowane z cząsteczek chiralnych) różnicujące enancjomery (różnie oddziałują z receptorami, miejscami aktywnymi enzymów itd.).

Rozwiązanie zadania 9B

Dodatkowe dane zawarte w podpunktach a) i b) wskazują, że związek Z1 to PtX₆ ; PtY₃ lub PtZ₂ gdzie X jest pierwiastkiem VII grupy, Y pierwiastkiem VI grupy a Z pierwiastkiem V grupy. Ponieważ Z₁ jest silnym utleniaczem pierwiastek P₂ powinien mieć znaczną elektroujemność. Dysponując masą cząsteczkową łatwo wyliczamy, że Z₁ to PtF₆. W związku z tym pierwiastkiem P₂ jest fluor. Dysponując masą atomową Z₂ z różnicy mas wyliczamy, że Z₂ to XePtF₆

1. Reakcja 1



P1 - ksenon ; Z1 - PtF₆ heksafluorek platyny(VI) ; sześćfluorek platyny

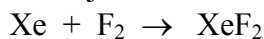
Z2 - XePtF₆ heksafluoroplatynian(V) ksenonu(I)

Reakcja 2



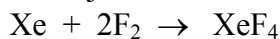
Z3 - fluorowódór, kwas fluorowodorowy

Reakcja 3



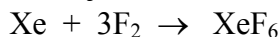
P2 – fluor ; Z4 - XeF_2 difluorek ksenonu(II) ; dwufluorek ksenonu

Reakcja 4



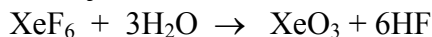
Z5 - XeF_4 tetrafluorek ksenonu(IV) ; czterofluorek ksenonu

Reakcja 5



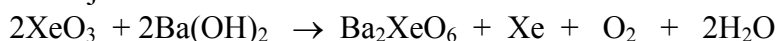
Z6 - XeF_6 heksafluorek ksenonu(VI) ; sześćofluorek ksenonu

Reakcja 6



Z7 - XeO_3 tritlenek ksenonu(VI) ; trójtlenek ksenonu

Reakcja 7



Z8 - Ba_2XeO_6 heksaoksosenian(VIII) baru

2. Zaprezentowano metodę bilansowania pozwalającą na bilans zarówno ładunku jak i masy dla poszczególnych równań połówkowych reakcji redox. Metoda ta pozwala na łatwe określenie jakie rodzaje reagentów są wymagane w substratach i jakie funkcje będą tam spełniać. Należy oczywiście dopuścić również inne metody bilansowania prowadzące do poprawnego wyniku końcowego.

Reakcja 2

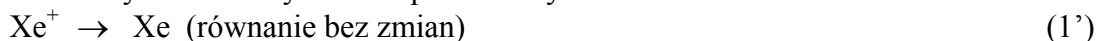


a) Równania połówkowe



(dopuszczalne $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ jednak łatwiej jest odrywać elektrony z ujemnej cząsteczki OH^- niż z elektrycznie obojętnego H_2O)

b) Formalny bilans masy równań połówkowych

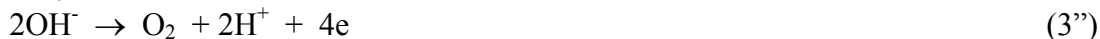


Jak widać prawa strona równania (2') wymaga aby w substratach znalazł się zarówno donor ligandu O^{2-} jak i H^+ .



Donorem ligandów H^+ (kwasem) jest więc w tej reakcji jon OH^- .

c) Bilans ładunku poszczególnych równań połówkowych



Równania 1'' i 2'' wskazują, że XePtF_6 jest łącznie akceptorem 2 elektronów. 2 cząsteczki OH^- są donorem 4 elektronów. Równania (1'') i (2'') mnożymy przez 2 a całość sumujemy.

Uzyskujemy równanie:



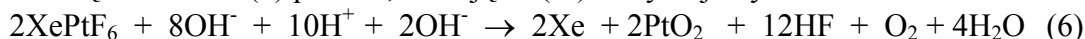
Upraszczamy 2H^+ ich źródłem będą jony OH^- z równania (3'')



Aby reakcja zaszła po stronie substratów musi znajdować się jeszcze dodatkowy donor ligandów tlenkowych oraz jonów H^+ . Donorem ligandów O^{2-} jest OH^- w myśl reakcji



Mnożąc równanie (5) przez 4, sumując z (4') otrzymujemy



Z równania (6) wynika, że 10 cząsteczek wody, po uprzedniej dysocjacji, staje się donorami zarówno ligandów tlenkowych jak i jonów H^+ . W wyniku reakcji (5) odtwarzają się 4 cząsteczki wody po ostatecznym uproszczeniu uzyskujemy



Funkcje reagentów:

Xe^+ - utleniacz

PtF_6^- - utleniacz oraz dodatkowo donor ligandów F^- i akceptor ligandów O^{2-}

H_2O (OH^-) - w równaniu (3'') reduktor oraz donor ligandów H^+ (kwas)

W równaniu (5) donor ligandów O^{2-}

Reakcja 7.



Upraszczamy z równania (1) bar gdyż nie ulega on jakiegokolwiek przemianie

Równania połówkowe



Bilans masy



Bilans ładunku

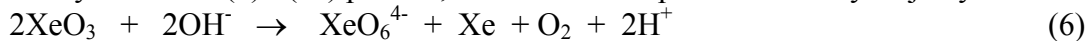


Z równań (2''') i (3''') wynika, że cząsteczki XeO_3 reagują w tej reakcji pomiędzy sobą. Jedne są utleniaczami będąc jednocześnie dawcami ligandów tlenkowych, inne zaś reduktorami i biorcami tych ligandów. Po wymnożeniu, zsumowaniu i uproszczeniu równań (2''') i (3''') uzyskujemy sumaryczne równanie

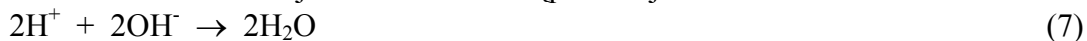


Z równania (5) wynika, że aby taka reakcja mogła zajść musi się w środowisku reakcji znaleźć dodatkowy reduktor. W tym wypadku jest nim OH^- z równania (4''')

Po wymnożeniu (5) i (4''') przez 1, zsumowaniu i uproszczeniu uzyskujemy



Ponieważ środowisko jest zasadowe nastąpi reakcja



Po zsumowaniu (6) i (7) otrzymujemy ostatecznie



lub w wersji cząsteczkowej



Funkcje reagentów:

XeO_3 - utleniacz oraz dawca ligandów tlenkowych

XeO_3 - reduktor oraz biorca ligandów tlenkowych

H_2O (OH^-) - w równaniu (4''') reduktor oraz donor ligandów H^+ (kwas)

w równaniu (7) akceptor ligandów H^+ (zasada)

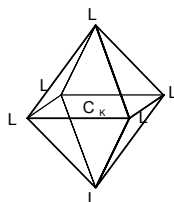
3. Prostą metodą pozwalającą w wielu przypadkach przewidzieć poprawną budowę przestrzenną cząsteczki jest teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR- Odpychanie Par

Elektronowych Powłoki Walencyjnej ;

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/vsepr/chime/vsepr.html> : F.A.Cotton, G. Wilkinson, P.L.Gaus „Chemia Nieorganiczna –Podstawy”, PWN 1995). Pary elektronowe, zarówno tworzące wiązania z innymi atomami jak i wolne pary elektronowe wykazują tendencję do maksymalnego oddalenia się od siebie dla zminimalizowania wzajemnego odpychania. Sumaryczna liczba par decyduje o geometrii cząsteczki.

Anion związku Z8 to XeO_6^{4-} .

Wokół centrum koordynacji (Xe) zgromadzonych jest sześć ligandów tlenkowych. Brak wolnych par elektronowych. Hybrydyzacja związku sp^3d^2 . Struktura przestrzenna podwójna piramida o podstawie kwadratowej - oktaedr

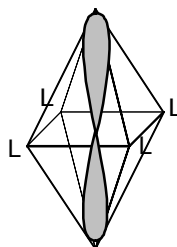


Związek Z4 to XeF_2 .

Wokół centrum koordynacji (Xe) zgromadzone są dwa ligandy tlenkowe. Dodatkowo istnieją tu 3 wolne pary elektronowe. Hybrydyzacja sp^3d . Struktura przestrzenna uwzględniająca istnienie wolnych par elektronowych to podwójna piramida o podstawie trójkąta. Gdy pominiemy wolne pary elektronowe cząsteczka ma budowę liniową.

Związek Z5 to XeF_4 .

Wokół centrum koordynacji (Xe) zgromadzone są cztery ligandy tlenkowe. Dodatkowo 2 wolne pary elektronowe. Hybrydyzacja sp^3d^2 . Struktura przestrzenna z uwzględnieniem wolnych par elektronowych podwójna piramida o podstawie kwadratu - oktaedr. Bez uwzględnienia wspólnych

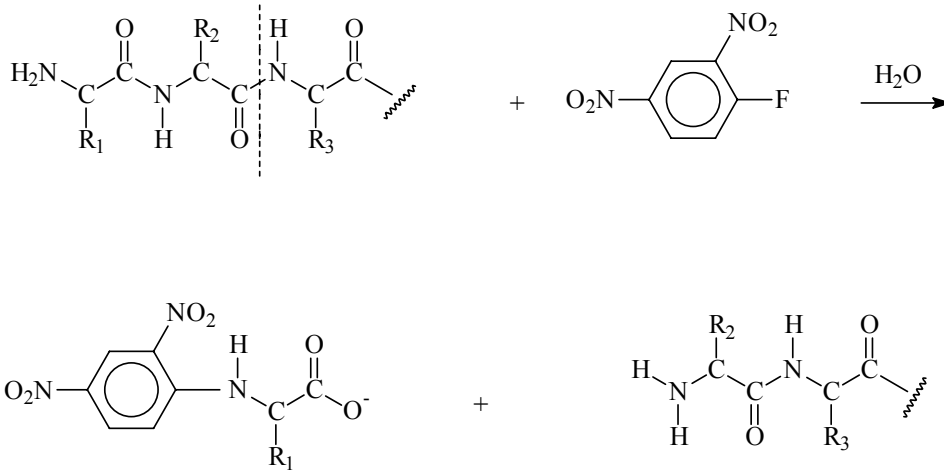


par elektronowych cząsteczka ma budowę kwadratową.

Rozwiązanie zadania 10B

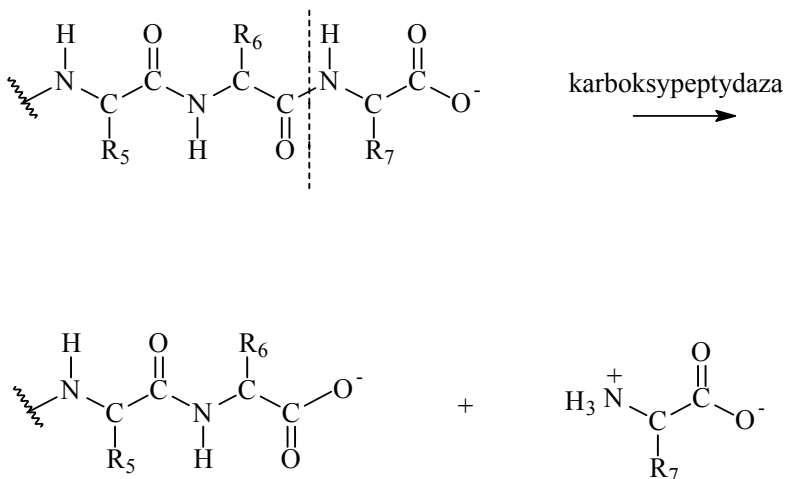
Wnioski, jakie można wyciągnąć z danych podanych w poszczególnych punktach:

1. Heptapeptyd posiada w swojej strukturze 2 cząsteczki alaniny i po jednej cząsteczce Glu, Leu, Lys, Phe, Val
2. W wyniku reakcji peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzenem, powstają pochodne N-końcowego aminokwasu i pochodne aminokwasów zawierających grupy aminowe w łańcuchach bocznych.



Obecność w hydrolizacie DNP- waliny i dipeptydu DNP-Val-Leu (DNP=2,4-dinitrofenyl-) świadczy o tym, że na N-końcu peptydu jest walina i następnym aminokwasem jest leucyna

3. karboksypeptydazy rozszczepiają peptydy od strony grupy karboksylowej, wg poniższej reakcji:



Fakt stwierdzenia początkowo w hydrolizacie alaniny świadczy o tym, że na C-końcu wyjściowego peptydu znajdowała się alanina, a następnym aminokwasem od C-końca był kwas glutaminowy

4. częściowa hydroliza tego peptydu prowadzi do otrzymania dipeptydu (**A**) i tripeptydu (**B**)
- ponieważ w reakcji dipeptydu **A** z 2,4-dinitrofluorobenzenem powstaje DNP-leucyna i lizynę z oznakowaną grupą ϵ -aminową to jedyną możliwą sekwencją tego dipeptydu jest Leu-Lys
 - produkt reakcji tripeptydu **B** z karboksypeptydazą wskazuje na to, że C-końcowym aminokwasem tego tripeptydu jest kwas glutaminowy. Reakcja z 2,4-dinitrofluorobenzenem i stwierdzenie w hydrolizacie pochodnej DNP-feniloalaniny świadczy o tym, że N-końcowym aminokwasem jest feniloalanina. Sekwencja tripeptydu jest więc następująca: Phe-Ala-Glu
5. Łącząc wszystkie powyższe fakty dochodzimy do sekwencji wyjściowego heptapeptydu:
Val-Leu-Lys-Phe-Ala-Glu-Ala

Rozwiązanie zadania 11B

Wśród aminokwasów naturalnych tylko 2 posiadają 2 centra chiralne. Są to izoleucyna i treonina. Jeśli cząsteczka posiada n centrów chiralności to maksymalna ilość izomerów konfiguracyjnych wynosi 2^n . Dla cząsteczek zawierających 2 asymetryczne atomy węgla możliwe jest istnienie 4 izomerów konfiguracyjnych.

Poniżej przedstawiono wszystkie izomery izoleucyny.

$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>kwasy ($2S,3S$)-2-amino-3-metylopentanowy (L-izoleucyna)</p>
$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>kwasy ($2R,3S$)-2-amino-3-metylopentanowy (D-alloizoleucyna)</p>
$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>kwasy ($2R,3R$)-2-amino-3-metylopentanowy (D-izoleucyna)</p>
$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	<p>kwasy ($2S,3R$)-2-amino-3-metylopentanowy (L-alloizoleucyna)</p>