

L OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP II

Zadania teoretyczne



ZADANIE 1

Narysuj wzór strukturalny naturalnego tripeptydu (z podaniem konfiguracji absolutnej asymetrycznych atomów węgla) pełniącego w organizmie funkcję układu oksydoredukcyjnego, wiedząc, że:

1. peptyd poddany próbie ninhydrynowej wykazuje fioletową barwę.
2. jedno z wiązań peptydowych jest wytworzone poprzez grupę funkcyjną znajdującą się w łańcuchu bocznym jednego z aminokwasów.
3. pik jonu pseudomolekularnego stwierdzony za pomocą spektrometrii mas ze źródłem jonizacji typu elektrosprej (ang. *electrospray*) odpowiada masie cząsteczkowej 308 u (UWAGA: *liczba ta odpowiada masie cząsteczkowej substancji powiększonej o jeden, $[M+H]^+$*)
4. w wyniku utlenienia tego peptydu tlenem z powietrza powstaje produkt tworzący jon pseudomolekularny o masie cząsteczkowej 613 u
5. podziałanie na tak utleniony peptyd chlorkiem tionylu w metanolu (jest to reakcja estryfikacji wolnych grup karboksylowych) prowadzi do produktu dającego pik pseudomolekularny odpowiadający masie cząsteczkowej 669 u
6. w wyniku częściowej hydrolizy wyjściowego peptydu powstają m.in. dwa dipeptydy. Dipeptydy te po rozdeleniu poddano analizie elementarnej. W obu przypadkach uzyskano CO_2 , H_2O , N_2 oraz BaSO_4 .

7. identyfikacja reszty aminokwasowej² znajdującej się na N-końcu badanego tripeptydu przeprowadzona została metodą Sangera. Stosując spektrometrię mas typu elektrosprej stwierdzono w widmie hydrolizatu m.in. obecność jonu pseudomolekularnego DNP-AA odpowiadającego masie cząsteczkowej 314 u.

Metoda Sangera polega na przeprowadzeniu reakcji peptydu z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem. Reakcji ulegają wolne grupy aminowe znajdujące się w peptydzie. Otrzymaną w ten sposób pochodną 2,4-dinitrofenylową (DNP) peptydu poddaje się hydrolizie, a następnie różnymi metodami indentyfikuje się DNP-pochodną aminokwasową.

Rozwiązując zadanie podaj wnioski, jakie wyciągasz z informacji podanych w każdym z powyższych punktów (1-7). Napisz równania reakcji, jakim ten peptyd zostaje poddany w punktach (4, 5, 7).

W obliczeniach masy molowe należy zaokrąglić do liczb całkowitych.

ZADANIE 2

Historyczne doświadczenia

W pewnej pracy naukowej ogłoszonej w 1754 r. opisano następujące doświadczenia (nazwy substancji podawane są zgodnie z nomenklaturą używaną w tamtych czasach):

- Podczas silnego ogrzewania **biała magnezja** przekształca się w **magnezję paloną**, przy czym magnezja palona waży dwa razy mniej niż użyta **magnezja biała** (dokładność ważenia z XVIII w.)
- Podczas traktowania **białej magnezji** kwasem siarkowym następuje silne burzenie się i powstaje **sól gorzka**.
- **Magnezja palona** tworzy z kwasem siarkowym również tę samą sól, lecz bez burzenia się
- Jeśli na **gorzką sól** podziała się **potażem** to strąca się osad **magnezji białej**, a **kamień siarczany** można oddzielić z roztworu przez odparowanie.

- Pod działaniem kwasu siarkowego na **potaż** następuje burzenie się i powstaje **kamień siarczany**.



Z doświadczeń tych wysnuto wniosek, że w skład **białej magnezji** wchodzi jakaś lotna substancja (nazwano ją **powietrzem zestalonym**), która wydziela się z **białej magnezji** na przykład podczas jej prażenia.

Ponad 230 lat później poznano inną interesującą właściwość **magnezji palonej**. Stwierdzono, że związek ten powszechnie uważany za „typową” zasadę może w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury reagować jak kwas. W wyniku przebiegającej w fazie stałej, w wysokiej temperaturze, reakcji **magnezji palonej** z tlenkiem potasu otrzymano **związek X**. Związek ten składa się z prostego anionu (o budowie izoelektronowej z serią anionów charakterystycznych dla okresu, do którego należy kation **magnezji palonej**) oraz sześciu identycznych kationów.

Masa molowa związku **X** wynosi 322,89 g/mol, zaś **kamienia siarczanego** - 174,26 g/mol.

Na podstawie powyższego opisu podaj:

1. Obecne nazwy systematyczne oraz wzory chemiczne – **białej i palonej magnezji, soli gorzkiej, potażu, kamienia siarczanego, powietrza zestalonego** oraz **związku X**
2. Równania wszystkich opisanych reakcji
3. Budowę elektronową (wzór kreskowy) anionu należącego do **związku X** oraz jego budowę przestrzenną.
4. Wiedząc, że dzienne zapotrzebowanie człowieka na kation **magnezji palonej** oraz **białej** wynosi 300 mg oraz znając rozpuszczalności **magnezji białej** w wodzie (95 mg/dm³) oblicz, na ile lat wystarczyłyby dla wszystkich Polaków (40 mln ludzi) zasoby tego pierwiastka rozpuszczonego w wodzie pochodzącej z Bałtyku, gdyby woda ta była „bardzo twarda”, tzn. była roztworem nasyconym **magnezji białej**. Objętość wody zawartej w Bałtyku wynosi około 22 tys. km³.

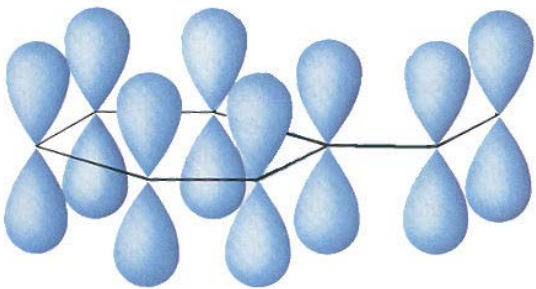
5. Jaką objętość (w km^3) zajęłoby w warunkach normalnych **powietrze zestalone**, które zostałyby uzyskane przez rozłożenie całej **magnezji białej** rozpuszczonej Bałtyku, tak jak w punkcie 4. Jaka to będzie część (%) całkowitej objętości Morza Bałtyckiego ?

Uwaga! W obliczeniach masy molowe należy zaokrąglić do drugiego miejsca po przecinku.

Odpowiedzi w punktach 4 i 5 uzasadnić obliczeniami

ZADANIE 3

Uwodornienie węglowodorów aromatycznych. Energia rezonansu a reaktywność.



Energia rezonansu definiuje się jako różnicę energii rzeczywistych cząsteczek (występujących w fazie gazowej), w których występuje delokalizacja elektronów π i hipotetycznych cząsteczek zawierających izolowane wiązania podwójne i

pojedyncze.

Należy rozwiązać następujące problemy, które pozwolą ocenić przydatność pojęcia energii rezonansu do oceny termodynamicznej trwałości i potencjalnej reaktywności węglowodorów aromatycznych na przykładzie reakcji uwodornienia:

- Wykorzystując poniższe dane termodynamiczne (entalpie spalania ΔH_{sp} i entropie molowe S):
 - zaproponuj odpowiedni cykl termochemiczny (wystarczy jeden),
 - oblicz standardowe entalpie reakcji uwodornienia styrenu (winylobenzenu) do etylobenzenu (reakcja I), a następnie etylobenzenu do etylocykloheksanu (reakcja II). Porównaj wyniki zwracając uwagę na entalpię obu reakcji odniesioną do 1 mola wodoru i wyjaśnij ewentualną różnicę.

Tabela. Dane termodynamiczne reagentów dla $T = 298 \text{ K}$

l.p.	Reagent	$\Delta H_{sp}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$10^3\cdot S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	styren (g)	-4441,8	345,1
2	etylobenzen (g)	-4610,2	360,5
3	etylocykloheksan (g)	-5269,2	382,6
4	H ₂ (g)	-286,0	130,7

2. Przedstaw zależność entalpii swobodnych ΔG obu reakcji od temperatury, a następnie przedyskutuj wpływ temperatury na względną trwałość wymienionych wyżej węglowodorów, tzn. podaj, w jakich zakresach temperatur wymienione trzy węglowodory są najtrwalsze. Należy dla uproszczenia przyjąć niezależność entalpii i entropii reakcji od temperatury.

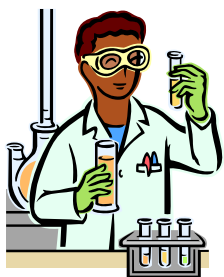
3. Zaproponuj cykl termochemiczny (wystarczy narysować jeden) umożliwiającą oszacowanie energii rezonansu styrenu i etylobenzenu na podstawie wartości entalpii uwodornienia prostych alkenów:

- propenu: $\Delta H_{\text{propen}} = -124,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- cykloheksenu: $\Delta H_{\text{cykloheksen}} = -119,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

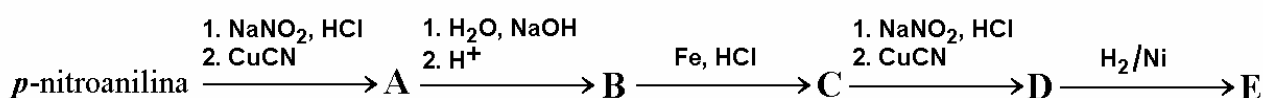
Ponadto odpowiedz na następujące pytania:

- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do wpływu delokalizacji elektronów π w cząsteczkach rozpatrywanych związków na ich trwałość ?
- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do delokalizacji elektronów π grupy winylowej ?
- Jaki można wyciągnąć wniosek odnośnie do reaktywności grupy winylowej w reakcji uwodornienia, w porównaniu z reaktywnością (w tej samej reakcji) pierścienia aromatycznego ?

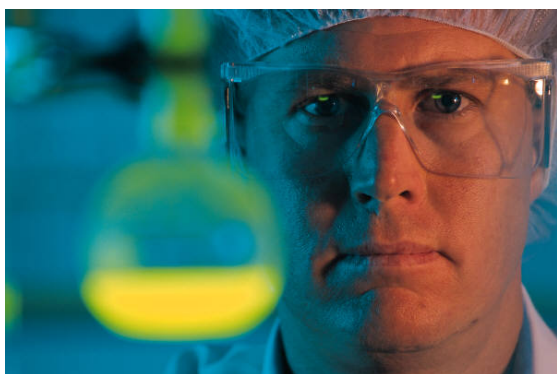
ZADANIE 4

Synteza leku z benzenu.

Jednym z leków przeciwkrwotocznych jest pochodna aromatyczna **E**, którą można otrzymać z *p*-nitroaniliny w wyniku następujących przemian:



1. Podaj wzory strukturalne związków **A - E**.
2. Zaproponuj syntezę *p*-nitroaniliny z benzenu z zastosowaniem tylko prostych odczynników chemicznych, takich jak: kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas solny, bezwodnik octowy, kwas octowy, NaOH, Fe, H₂O, NaCl.

ZADANIE 5*Błędy w analizie chemicznej*

Otrzymanie prawidłowego wyniku analizy chemicznej wymaga ścisłego przestrzegania odpowiedniej procedury. Nieprzemyślana modyfikacja przepisu wykonania analizy może niekiedy prowadzić do poważnych błędów.

Poniżej przedstawione są opisy czterech analiz, z podaniem dwóch alternatywnych dróg ich wykonania: (a) lub (b). Jedna z tych dróg prowadzi do otrzymania błędnego wyniku.

Podając odpowiednie uzasadnienie, odpowiedz, która z dróg, (a) czy (b), jest prawidłowa dla każdej z opisanych analiz. *Nie jest wymagane przeprowadzanie obliczeń.*

1. Oznaczano zawartość jonów Ba^{2+} metodą wagową, przez wytrącenie osadu BaSO_4 za pomocą kwasu siarkowego(VI). (a) Osad ten przemyto dużą ilością wody. Po wyprażeniu i wysuszeniu otrzymano 324,5 mg osadu. (b) Osad ten przemyto dużą ilością wody z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu siarkowego(VI). Po wyprażeniu i wysuszeniu otrzymano 329,3 mg osadu.
2. Oznaczano zawartość jonów chlorkowych metodą Mohra przez miareczkowanie za pomocą roztworu AgNO_3 . Jako wskaźnika użyto roztworu chromianu(VI) potasu, którego stężenie w próbce wynosiło $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. W początkowej fazie miareczkowania powstawał biały osad AgCl . (a) Miareczkowanie zakończono, gdy pojawiły się pierwsze nie znikające ślady brunatnego zabarwienia od osadu Ag_2CrO_4 . Odczytana objętość wynosiła $26,7 \text{ cm}^3$. (b) Miareczkowanie zakończono, gdy pojawiło się wyraźne brunatne zabarwienie osadu Ag_2CrO_4 . Odczytana objętość wynosiła $27,8 \text{ cm}^3$.
3. Oznaczano zawartość kwasu octowego przez miareczkowanie za pomocą roztworu NaOH . (a) Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – oranżu metylowego. Odczytana objętość wynosiła $18,6 \text{ cm}^3$. (b) Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – fenoloftaleiny. Odczytana objętość wynosiła $38,7 \text{ cm}^3$.
4. Przygotowano próbkę NaOH znacznie wcześniej przed wykonaniem analizy. W rezultacie próbka w sposób niekontrolowany pochłonęła nieco CO_2 z powietrza. Zamierzano oznaczyć zawartość wodorotlenku sodu, jaka była w pierwotnej (świeżej) próbce, wykorzystując miareczkowanie za pomocą roztworu HCl . (a) Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – oranżu metylowego. Odczytana objętość wynosiła $31,3 \text{ cm}^3$. (b) Miareczkowanie prowadzono wobec wskaźnika – fenoloftaleiny. Odczytana objętość wynosiła $29,5 \text{ cm}^3$.

Iloczyny rozpuszczalności: $K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-12}$

Stała dysocjacji kwasu octowego: $K_a = 1,6 \cdot 10^{-5}$

Stałe dysocjacji kwasu węglowego: $K_{a1} = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-11}$

Zakres pH zmiany barwy wskaźnika: dla oranżu metylowego: 3,1 – 4,4;

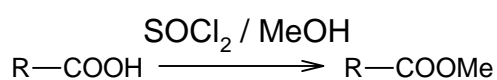
dla fenoloftaleiny: 8,3 – 10.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Peptyd po działaniu ninhydryną barwi się na fioletowo, co oznacza, że na N-końcu tego peptydu znajduje się aminokwas z I-rzędową grupą aminową lub w łańcuchu peptydowym znajduje się aminokwas zasadowy, np. lizyna.
2. Następujące aminokwasy mogą tworzyć wiązania peptydowe przez grupy boczne: Asp, Glu, Lys,
3. Z treści zadania wynika, że masa cząsteczkowa tripeptydu wynosi 307 u.
4. Utlenianie tlenem z powietrza prowadzi do produktu o masie cząsteczkowej 612 u. Związek ten ma więc masę cząsteczkową około 2 razy większą od wyjściowego związku ($612/2= 306$ u), czyli w wyniku utleniania tworzy się produkt będący dimerem wyjściowego peptydu. Istnieje tylko jeden aminokwas mogący w tak łagodnych warunkach utleniających tworzyć dimery. Aminokwasem tym jest cysteina (w podanych warunkach tworzy się mostek disulfidowy).
5. Chlorek tionylu jest odczynnikiem stosowanym do syntezy chlorków kwasowych, które mogą następnie służyć do syntezy estrów. Warunki reakcji podane w zadaniu jednoznacznie określają produkt reakcji – estryfikacji ulegają grupy karboksylowe obecne w peptydzie, tworząc estry metylowe.

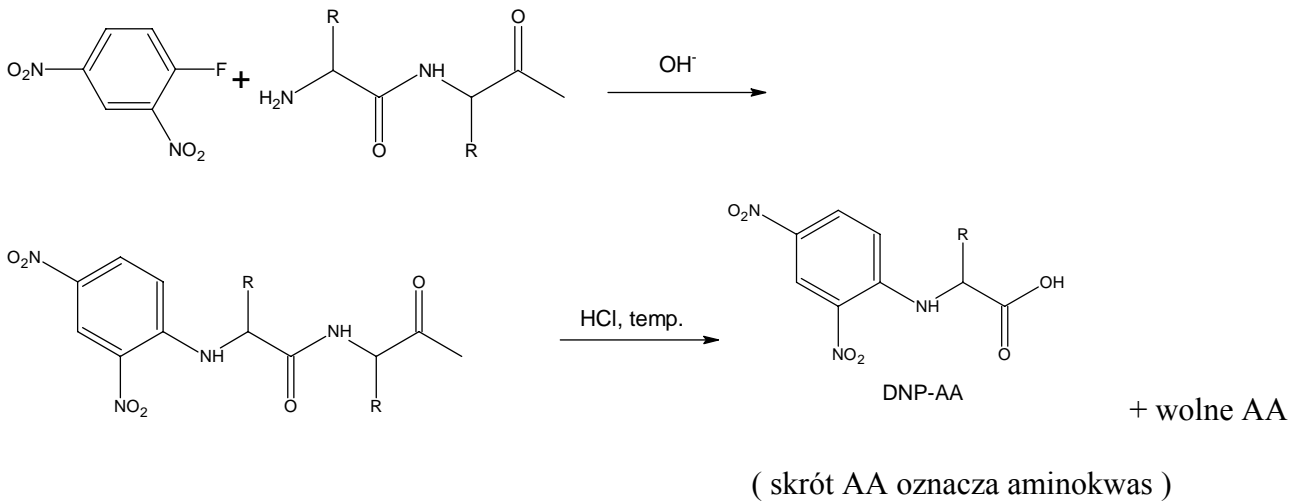
Różnica mas cząsteczkowych substratu i produktu w reakcji estryfikacji wynosi 14 u



Masa atomowa tak otrzymanego produktu jest równa 668 u, czyli o 56 u większa niż masa atomowa substratu ($668 - 612 = 56$). Ponieważ $\frac{56}{14} = 4$, wynika z tego, że w dimerycznym peptydzie są 4 wolne grupy karboksylowe, które mogą ulec estryfikacji. Oznacza to, że w wyjściowym peptydzie są 2 wolne grupy karboksylowe – na C-końcu i w łańcuchu bocznym.

6. W wyniku częściowej hydrolizy powstają fragmenty, z których każdy zawiera siarkę (podczas analizy elementarnej powstaje BaSO_4)

7. Identyfikacja reszty N-końcowej metodą Sangera przebiega następująco:



Masa cząsteczkowa reszty 2,4-dinitrofenylowej jest równa 167 u. Otrzymano pochodną DNP-AA o masie cząsteczkowej 313 u, czyli masa cząsteczkowa szukanego aminokwasu jest równa $313-167+1=147$ u.

Z informacji podanych w zadaniu można przypuszczać, że N-końcowym aminokwasem jest Asp lub Glu.

$$M_{\text{Asp}}=133 \text{ u} \quad M_{\text{Glu}}= 147 \text{ u}$$

N-końcowym aminokwasem jest więc kwas glutaminowy.

Wiadomo więc, że w skład sekwencji peptydu wchodzi Glu i Cys

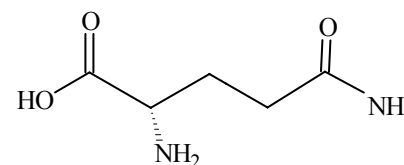
$$M_{\text{Cys}}=121 \text{ u} \quad M_{\text{peptyd}}=307 \text{ u}$$

$M_{\text{trzeci AA}}=307+2 \times 18$ (cząsteczki wody) $-147-121= 75$ u - ta masa cząsteczkowa odpowiada glicynie.

Z punktu 6. wiadomo, że powstające w wyniku częściowej hydrolizy fragmenty zawierają siarkę, czyli Cys musi znajdować się między Glu i Gly. Powstające dwa fragmenty dipeptydowe to:

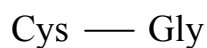
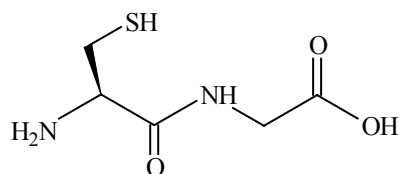
1. Fragment pierwszy:

10

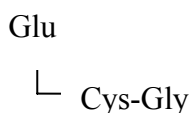
Wzór skrócony:Wzór pełny:

(**Uwaga!** Załamanie linii łączącej aminokwasy we wzorze skróconym oznacza, że jedna z grup tworzących wiązanie peptydowe występuje w łańcuchu bocznym – w tym wypadku jest to grupa karboksylowa kwasu glutaminowego)

2. Fragment drugi:

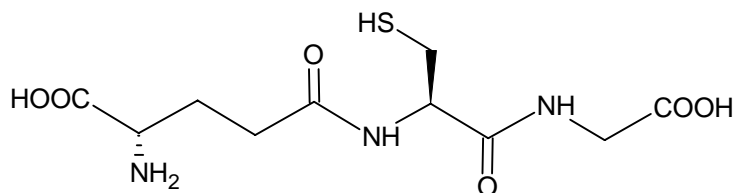
Wzór skrócony:Wzór pełny:

Sekwencja szukanego peptydu jest następująca:

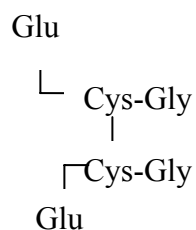


Peptydem tym jest **glutation** pełniący funkcję układu oksydoredukcyjnego, chroniącego przed utlenianiem grupy -SH białek

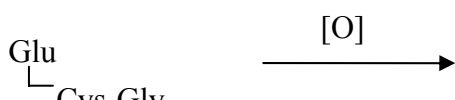
Pełny wzór glutationu:



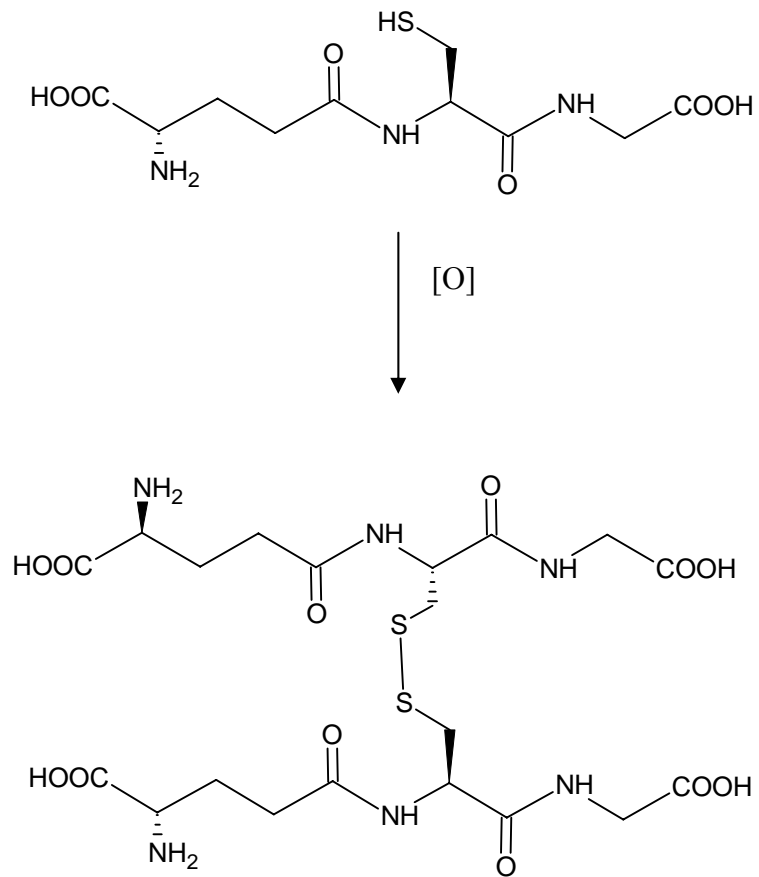
Konfiguracja absolutna: (2S)-Glu, (2R)-Cys

**Reakcje:**

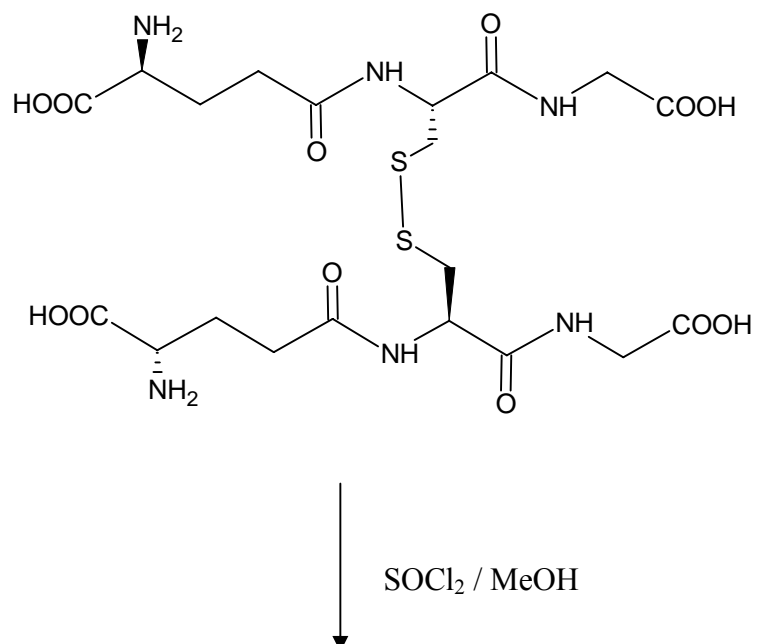
Do pkt 4) Zapis skrótowy:

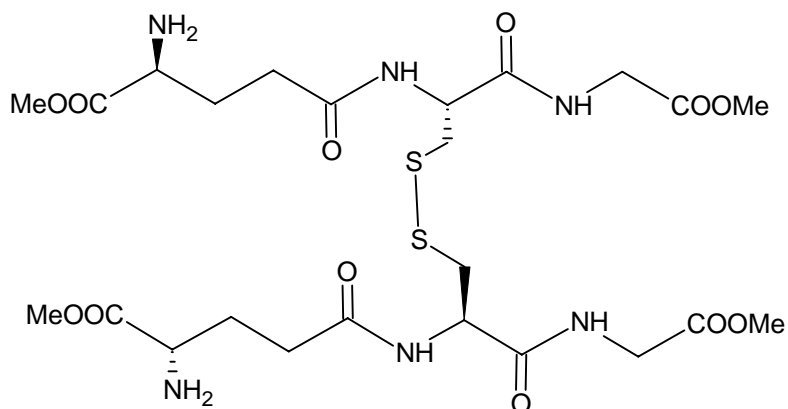


Zapis pełny:



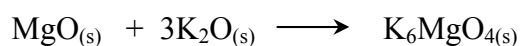
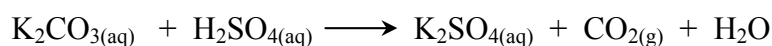
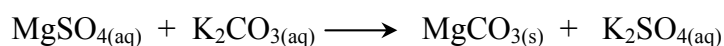
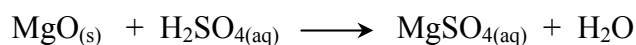
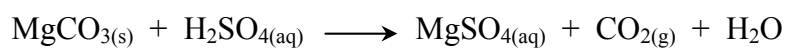
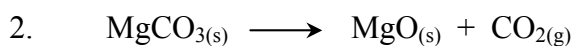
Do pkt. 5) . Reakcja przebiega analogicznie jak reakcja ogólna napisana wyżej w odpowiedzi do punktu 5:

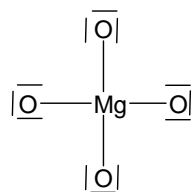
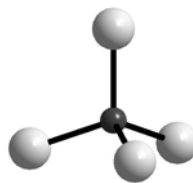




ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

1. **Magnezja biała** - MgCO_3 węglan magnezu (dopuszczalna jest też odpowiedź: zasadowy węglan magnezu)
- Magnezja palona** - MgO tlenek magnezu
- Sól gorzka** - MgSO_4 siarczan(VI) magnezu
- Potaż** - K_2CO_3 węglan potasu, węglan dipotasu
- Kamień siarczany** - K_2SO_4 siarczan(VI) potasu, siarczan(VI) dipotasu
- Powietrze zestalone** - CO_2 tlenek(IV) węgla, ditlenek węgla
- Związek X** - K_6MgO_4 magnezan(II) heksapotasu, tetraoksomagnezan(II) heksapotasu



3. Wzór kreskowy anionu MgO_4^{6-} Budowa przestrzenna anionu MgO_4^{6-} 4. $22 \text{ tys. km}^3 = 22 \cdot 10^{15} \text{ dm}^3$ wody w Bałtyku

$$22 \cdot 10^{15} \text{ dm}^3 \times 95 \text{ mg/dm}^3 = 20,9 \cdot 10^{17} \text{ mg MgCO}_3 \text{ w całej objętości wody}$$

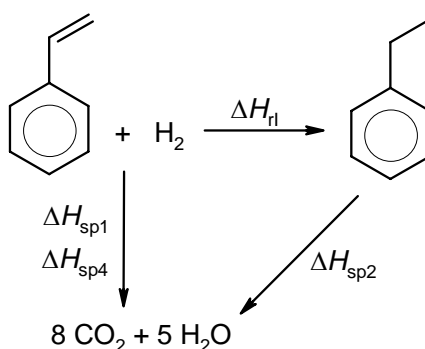
84,31 g MgCO_3 zawiera 24,30 g Mg. W całej objętości wody zawiera się więc: $6,02 \cdot 10^{17}$ mg Mg, jest to więc $2 \cdot 10^{15}$ dziennych dawek, czyli wystarczy jednemu człowiekowi na $5,5 \cdot 10^{12}$ lat.

Ponieważ w Polsce żyje nieco poniżej $4 \cdot 10^6$ osób, z tego wynika, że magnezu wystarczyłoby im na około 137 500 lat.

5. W warunkach określonych w punkcie 4 w wodzie rozpuściło się $20,9 \cdot 10^{17}$ mg MgCO_3 co stanowi $2,1 \cdot 10^{15}$ g. Masa molowa MgCO_3 jest równa 84,31 g/mol. Cała ilość węglanu magnezu stanowi więc $24,8 \cdot 10^{12}$ mola. Jest to więc $24,8 \cdot 10^{12} \text{ mol} \times 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 5,5 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3$ dwutlenku węgla, czyli 550 km^3 . Stanowi to więc 2,5% całej objętości Morza Bałtyckiego.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

1. Cykl termochemiczny dla reakcji I:



Entalpia reakcji I :

$$\Delta H_{rI} = \Delta H_{sp1} + \Delta H_{sp4} - \Delta H_{sp2} = -117,6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ styrenu}$$

Entalpia reakcji II:

$$\Delta H_{rII} = \Delta H_{sp2} + 3 \Delta H_{sp4} - \Delta H_{sp3} = -199,0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ etylobenzenu}$$

(w przeliczeniu na jeden mol H_2 : $\Delta H_{rII} = -66,3 \text{ kJ}$

mol^{-1})

Entalpia reakcji uwodornienia etylobenzenu jest większa (w sensie wartości bezwzględnej) niż styrenu, co jest zgodne z oczekiwaniem opartym na porównaniu zmiany stopnia nienasycenia. Jednak w przeliczeniu na 1 mol przyłączonego wodoru entalpia reakcji uwodornienia etylobenzenu jest wyraźnie mniejsza, co wynika z faktu, że energia sekstetu aromatycznego jest znacznie niższa niż energia 6 elektronów na 3 izolowanych orbitalach π .

2. Wyrażenia na entalpię swobodną (w funkcji temperatury) reakcji uwodornienia mają następującą postać:

$$\Delta G_{rI} = \Delta H_{rI} - T\Delta S_{rI} = \Delta H_{rI} - T(S_2 - S_1 - S_4) = -117,6 + 0,1153 \times T \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

$$\Delta G_{rII} = \Delta H_{rII} - T\Delta S_{rII} = \Delta H_{rII} - T(S_3 - S_2 - 3S_4) = -199,0 + 0,3700 \times T \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Obie zależności są zatem rosnącymi funkcjami temperatury. Obliczamy miejsca zerowe:

$$\Delta G_{rI} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = 1020 \text{ K}$$

Poniżej temperatury T_1 $\Delta G_{rI} < 0$, zatem trwalszy jest produkt reakcji I – etylobenzen. Powyżej temp. T_1 trwalszy jest styren.

Analogicznie dla reakcji II:

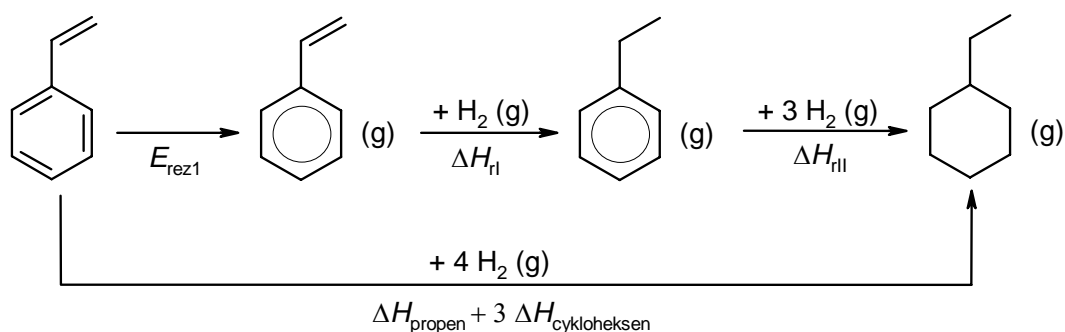
$$\Delta G_{rII} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_2 = 537 \text{ K}$$

Poniżej temperatury T_2 mamy: $\Delta G_{rI} < 0$, zatem trwalszy jest produkt reakcji I – etylocykloheksan. Powyżej temp. T_1 trwalszy jest etylobenzen.

Z przedstawionych obliczeń wynika, że etylocykloheksan jest termodynamicznie najtrwalszy poniżej 537 K. W przedziale temperatur: (537 K – 1020 K) najtrwalszy staje się etylobenzen, natomiast powyżej 1020 K - styren.

(Od Redakcji: warto uściślić, że wartości funkcji termodynamicznych w tabeli dotyczą stanów standardowych reagentów, ponieważ tylko z takich wartości można bezpośrednio obliczyć żądane - standardowe efekty ΔH^0 reakcji, w sposób pokazany w rozwiązaniu zadania. W konsekwencji obliczane są także standardowe wartości ΔG^0 . Różnice w trwałości, o których wnioskuje się na podstawie przechodzenia przez zero wartości ΔG^0 , dotyczą – ściśle rzecz biorąc - stanów, w których obecne są wszystkie reagenty danej reakcji – substraty i produkty w ich stanach standardowych. W temperaturze, dla której $\Delta G^0 = 0$, następuje stan równowagi w takim układzie. Jeśli $\Delta G^0 < 0$, to reakcja rozpoczynająca się z takiego stanu substratów i produktów biegnie w prawo i na odwrót, gdy $\Delta G^0 > 0$).

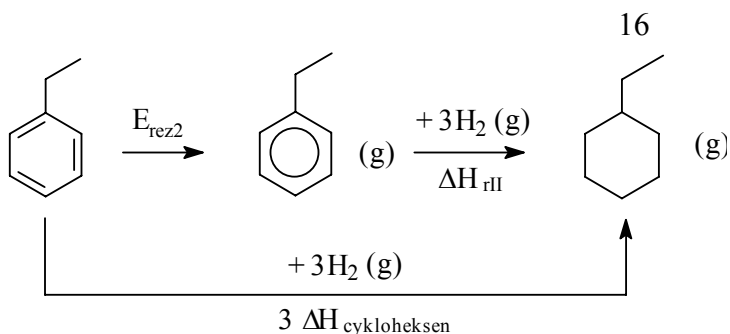
3. Cykl termochemiczny umożliwiający oszacowanie energii rezonansu styrenu:



Z bilansu energetycznego tego cyklu wynika, że

$$E_{\text{rez1}} = \Delta H_{\text{propen}} + 3\Delta H_{\text{cykloheksen}} - \Delta H_{\text{rI}} - \Delta H_{\text{rII}} = -164,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Analogicznie dla etylobenzenu:

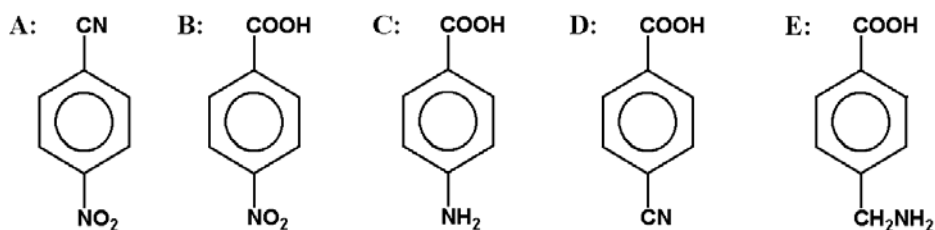


$$E_{\text{rez2}} = 3\Delta H_{\text{cykloheksen}} - \Delta H_{\text{rH}} = -158,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- a) Delokalizacja elektronów π powoduje znaczny wzrost trwałości obu układów. W efekcie reakcja uwodornienia nie jest uprzywilejowana termodynamicznie w takim stopniu, jak można by tego oczekiwać na podstawie jedynie stopnia nienasycenia.
- b) Obliczone wartości energii rezonansu styrenu i etylobenzenu są zbliżone, energia rezonansu styrenu jest tylko nieco większa (w sensie wartości bezwzględnej). Prowadzi to do wniosku, że delokalizacja dotyczy przede wszystkim elektronów π pierścienia.
- c) Z termodynamicznego punktu widzenia uwodornienie grupy winylowej styrenu jest więc korzystniejsze niż przyłączanie kolejnych cząsteczek wodoru do pierścienia aromatycznego (uwodornienie grupy winylowej jest znacznie łatwiejsze niż uwodornienie pierścienia aromatycznego).

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

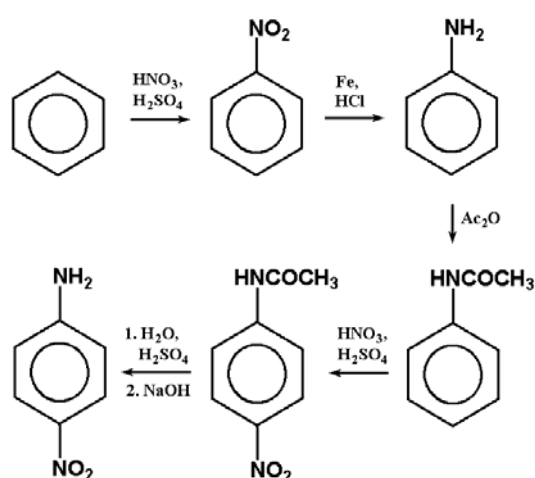
1.



Przejście **D**→**E** wykonuje się w dwóch etapach. Najpierw redukcję przeprowadza się wobec bezwodnika octowego (50°C, ciśnienie wodoru ok. 3000 hPa), aby zapobiec reakcjom ubocznym

(powstawanie amin o wyższej rzędowości, deaminacja), otrzymując acetyloaminę. W drugim etapie otrzymany amid poddaje się hydrolizie i wydziela wolną aminę lub jej chlorowodurek.

2.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

- Prawidłowy wynik: (b). Przemywanie dużą ilością wody może spowodować częściowe rozpuszczenie osadu. Przy przemywaniu roztworem H_2SO_4 wprowadzane są jony SO_4^{2-} , które przesuwają położenie stanu równowagi (rozpuszczalności BaSO_4) w stronę wytrącania osadu.
- Prawidłowy wynik: (a). W trakcie dodawania roztworu AgNO_3 najpierw wytrąca się osad AgCl , a dopiero potem Ag_2CrO_4 . Sygnałem do zakończenia miareczkowania jest pojawienie się pierwszych śladów osadu Ag_2CrO_4 . Dalsze dodawanie roztworu AgNO_3 prowadzi do stopniowego wiązania jonów CrO_4^{2-} obecnych w próbce i uwypuklenia się brunatnej barwy. Można to wykazać ilościowo (*nie jest to wymagane od uczestników*). W momencie, gdy zaczyna się wytrącać osad Ag_2CrO_4 , w roztworze jest jeszcze niewielkie stężenie jonów Cl^- . $[\text{Ag}^+] = K_{s0}(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] = \{K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{CrO}_4^{2-}]\}^{1/2}$. Po przekształceniu: $[\text{Cl}^-] = K_{s0}(\text{AgCl}) \{[\text{CrO}_4^{2-}]/K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)\}^{1/2}$. Po podstawieniu $[\text{CrO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, otrzymamy $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, jest to stężenie znacznie mniejsze niż stężenie Cl^- zwykle obecne w próbkach miareczkowanych metodą Mohra.
- Prawidłowy wynik: (b). W punkcie końcowym miareczkowania kwasu octowego powstają jony octanowe o właściwościach zasadowych, pH tego roztworu jest wyższe od 7, w zakresie zmiany

barwy fenoloftaleiny. Wiedząc, że stała dysocjacji kwasu octowego jest równa $[H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = 1,6 \cdot 10^{-5}$, przy pH zmiany barwy oranżu metylowego $[H^+]$ jest bliskie K_a . W rezultacie $[CH_3COOH]$ jest bliskie $[CH_3COO^-]$, czyli ilość moli niezobojętnionego kwasu octowego jest jeszcze dość duża, stanowiąc około 50 % początkowej ilości moli kwasu octowego.

4. Prawidłowy wynik: (a). W kontakcie z CO_2 , jony OH^- z NaOH przekształcają się w jony CO_3^{2-} ($CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$). Jony te są odmiareczkowywane jonami H^+ pochodzącymi z HCl. Biorąc pod uwagę stałe dysocjacji kwasowej kwasu węglowego można stwierdzić, że w przypadku (a) w punkcie końcowym miareczkowania $[H^+]$ jest dużo większe od K_{a1} , co oznacza że w stanie równowagi stężenie kwasu węglowego (CO_2) jest znacznie większe od stężenia jonów HCO_3^- . W rezultacie przebiegnie reakcja: $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$. W przypadku (b) $[H^+] < K_{a1}$ i jednocześnie $[H^+] > K_{a2}$, co oznacza, że stężenie jonów HCO_3^- w stanie równowagi jest większe od stężenia kwasu węglowego (CO_2) i jednocześnie jest większe od stężenia jonów CO_3^{2-} ($K_{a2} = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$, skoro $[H^+] > K_{a2}$, to $[HCO_3^-] > [CO_3^{2-}]$). W rezultacie przebiegnie tylko reakcja: $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$. Porównując stechiometrię tych reakcji widać, że w przypadku (a) na zmiareczkowanie zużyje się tyle samo roztworu HCl jak w przypadku miareczkowania świeżej próbki NaOH.

Autorami zadań są: zadanie 1 - Aleksandra Misicka, zadanie 2 - Zbigniew Brylewicz, zadanie 3 - Sergiusz Luliński, zadanie 4 - Janusz Stępiński, zadanie 5 - Krzysztof Maksymiuk