

LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP III

Zadania teoretyczne



ZADANIE 1

Równowaga ciecz-para w układzie 2-składnikowym. Destylacja z parą wodną.

Destylacja z parą wodną jest wygodną metodą wydzielania i oczyszczania niezbyt lotnych i jednocześnie wrażliwych termicznie substancji organicznych. Warunkiem koniecznym odpowiedniej lotności z parą wodną jest słaba rozpuszczalność tych substancji w wodzie. Rozwiązując poniższe zadanie zapoznasz się z podstawami termodynamicznymi tego procesu.

Przedmiotem rozważań jest równowaga ciecz-para w układzie 1,3,5-trimetylobenzen (mezytylen, TMB)-woda. Standardowe temperatury wrzenia i entalpie parowania tych związków (tzn. pod ciśnieniem standardowym $p^0 = 1000 \text{ hPa}$) wynoszą:

	T_w [K]	ΔH_{par} [kJ mol ⁻¹]
1,3,5-trimetylobenzen	438	45
Woda	373	40

1. Na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona oblicz wartości prężności równowagowych wody i TMB dla kilku (5–6) wybranych temperatur T w przedziale 363–373 K. (obliczone wartości podaj w hektopaskalach z dokładnością do liczb całkowitych)

Scałkowane równanie Clausiusa-Clapeyrona, po przyjęciu pewnych założeń upraszczających, ma

następującą postać:

$$\ln \frac{p}{p^{\circ}} = -\frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w} \right), \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3,0 \text{ pkt})$$

2. Oszacuj (z dokładnością do jednego stopnia), w jakiej temperaturze mieszanina wody i TMB zacznie wrzeć pod ciśnieniem $p = 1000 \text{ hPa}$.
3. Oszacuj skład pary w punkcie azeotropowym i narysuj orientacyjnie fragment diagramu fazowego układu w pobliżu tego punktu (pod ciśnieniem $p = 1000 \text{ hPa}$). Przyjmij dla uproszczenia, że woda nie miesza się z TMB.
4. Oblicz jaka minimalna (teoretyczna) ilość wody jest potrzebna do przedestylowania z parą wodną 100 g TMB.
5. Wskaż, która z poniższych substancji powinna być lotna, a która nielotna z parą wodną.
 - a) benzoesan etylu,
 - b) kwas aminooctowy (glicyna),
 - c) 1,4-dihydroksybenzen (hydrochinon),
 - d) nitrobenzen.

W każdym przypadku uzasadnij krótko odpowiedź.

ZADANIE 2

Stereochemia o smaku mięty

(-)-MENTOL jest ważnym produktem naturalnym, który znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i tytoniowym. Światowa produkcja tego związku przekracza 10 tys. ton rocznie. (-)-Mentol to jeden ze stereoizomerów 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu.

- a) Narysuj wzór strukturalny 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu i podaj liczbę stereoizomerów tego związku.

- b) Narysuj wzór strukturalny (-)-mentolu uwzględniając usytuowanie przestrzenne podstawników przy asymetrycznych atomach węgla*, wiedząc, że pełna nazwa tego związku jest następująca: (1R,2S,5R)-2-izopropyl-5-metylocykloheksanol
- c) Skręcalność właściwa (-)-mentolu wynosi $-50,2^\circ$. Narysuj wzór strukturalny stereoizomeru*, którego skręcalność właściwa wynosi $+50,2^\circ$.
- d) Z (-)-mentolu można otrzymać jego STEREOIZOMER **B** w dwuetapowej reakcji izomeryzacji (przedstawionej na schemacie poniżej) z wykorzystaniem **reakcji Mitsunobu**. Na rysunku przedstawiono widma IR (-)-mentolu oraz związku A. Przeanalizuj oba widma skupiając się na różnicach pomiędzy nimi oraz zinterpretuj te różnice. Ustal jaka grupa funkcyjna wstępuje w związku A. Narysuj wzór strukturalny związku A i stereoizomeru **B***. Co można powiedzieć o stereochemii reakcji Mitsunobu? (**Uwaga!** w reakcji tej konfiguracje atomów 2 i 5 w pierścieniu mentolu nie ulegają zmianie)

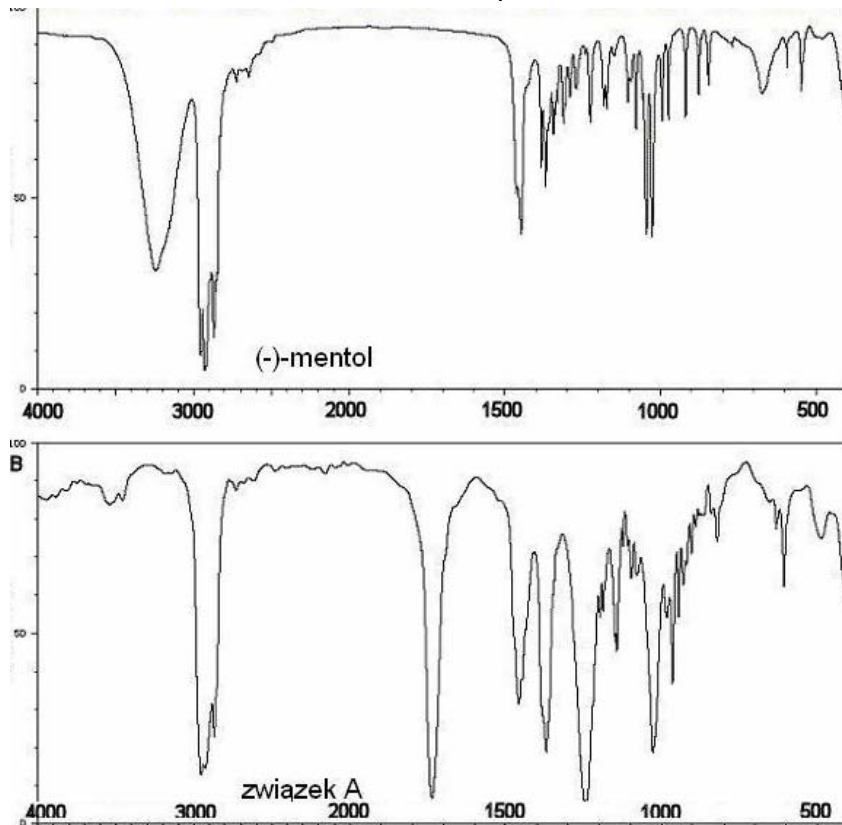


DEAD – azodikarboksylan dietylu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-N=N-COOC}_2\text{H}_5$)

PPh₃ – trifenylfosfina

- e) (-) Mentol- i stereoizomer B przekształcono w odpowiednie chlorki bez zmiany konfiguracji (zamiana grupy $-\text{OH}$ na $-\text{Cl}$). Następnie obydwie chlorowcopochodne poddano reakcji eliminacji. Jeden z substratów tworzył wyłącznie jeden produkt eliminacji, natomiast drugi mieszaninę dwóch produktów w stosunku 3:1. Narysuj wzory produktów reakcji eliminacji dla obu związków oraz wyjaśnij przebieg tych reakcji. W drugim przypadku zaznacz główny produkt reakcji i krótko swój wybór uzasadnij

*użyj klinów i przerywanych kresek do wskazania czy podstawnik leży nad czy pod płaszczyzną pierścienia cykloheksanowego



ZADANIE 3

Elektrody jonoselektywne

Elektrody jonoselektywne stanowią użyteczne narzędzie współczesnej analityki, przede wszystkim dzięki prostocie obsługi i stosunkowo niskim kosztom zestawu pomiarowego. Stosowane są głównie w analizie klinicznej i analizie próbek środowiskowych.

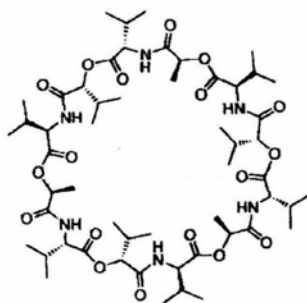
Potencjał elektrody jonoselektywnej E jest opisywany równaniem:

$$E = const + \frac{RT}{nF} \ln \left(c_i + \sum_j K_{i,j} c_j \right)$$

gdzie T jest temperaturą w K, n jest ładunkiem analizowanego jonu o stężeniu c_i , c_j to stężenia innych „przeszkadzających” jonów obecnych w roztworze, $K_{i,j}$ jest współczynnikiem selektywności względem jonu j , wartość tego współczynnika powinna być niska. Powyższe równanie jest spełnione, gdy ładunki jonów analizowanych i przeszkadzających są takie same.

Elektrody jonoselektywne czułe na kationy mają podobną budowę, najistotniejszy element stanowi membrana z tworzywa sztucznego (zwykle polichlorku winylu z dodatkami) zawierająca *jonofor*, związek organiczny wybiórczo kompleksujący określone kationy.

1. Membrana elektrody czulej na jony K^+ zawiera naturalnie występujący jonofor: walinomycynę (rys.).



Stężenie jonów K^+ w surowicy krwi mieści się w zakresie od $3 \cdot 10^{-3}$ do $6 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Jaki przyrost potencjału potasowej elektrody jonoselektywnej odpowiada przejściu od najmniejszego do największego stężenia ?

2. Potencjał tej elektrody zarejestrowany w roztworze KCl o stężeniu 0,01 mol/dm³ wynosił 0,371 V, natomiast w roztworze NaCl o tym samym stężeniu 0,123 V. Na tej podstawie oblicz wartość współczynnika selektywności dla jonów Na^+ , $K_{K,Na}$. Jaka może być przyczyna silniejszego oddziaływania jonów K^+ z walinomycyną niż jonów Na^+ ?
3. Oblicz potencjał tej elektrody w roztworze KCl o stężeniu 10^{-3} mol/dm³. Jeżeli roztwór ten będzie zawierał dodatkowo jony „przeszkadzające” Na^+ , rejestrowana wartość potencjału może być inna niż w nieobecności Na^+ . Jak duże musiałyby być stężenie NaCl w wymienionym roztworze KCl, aby mierzony potencjał wzrósł zaledwie o 1 mV ? Ile razy stężenie jonów Na^+ przewyższa wtedy stężenie jonów K^+ ?
4. Niedoskonałym pierwowzorem współczesnych elektrod jonoselektywnych może być np. elektroda chlorosrebrowa (drut srebrny pokryty osadem AgCl), czuła na jony Cl^- . Wyprowadź zależność

potencjału takiej elektrody od stężenia jonów chlorkowych, wykorzystując stałe podane pod treścią zadania. Oblicz potencjał elektrody chlorosrebrowej w roztworze NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

5. W celu wyznaczenia wartości współczynnika selektywności elektrody chlorosrebrowej względem jonów Br^- zarejestrowano potencjał tej elektrody w roztworze NaBr, również o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Jaki proces chemiczny przebiegnie w rozpatrywanym przypadku ? Zapisz jonowo równanie reakcji. Ile wyniesie wartość potencjału w takim roztworze po ustaleniu się równowagi ? W sposób podobny jak w p.1 oblicz wartość współczynnika selektywności względem jonów Br^- , $K_{\text{Cl,Br}}$. Jak można skomentować otrzymaną wartość z punktu widzenia praktycznej przydatności elektrody chlorosrebrowej jako jonoselektywnej ?
6. Potencjał elektrody chlorosrebrowej nie zależy od stężenia jonów chlorkowych w próbce, gdy jest niższe od 10^{-5} mol/dm^3 . Dlaczego ?

Wszystkie dane odnoszą się do temperatury 25°C .

Stała gazowa, $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$; stała Faraday'a, $F = 96484 \text{ C/mol}$

Potencjał standardowy układu Ag^+/Ag : $E^0 = 0,799 \text{ V}$

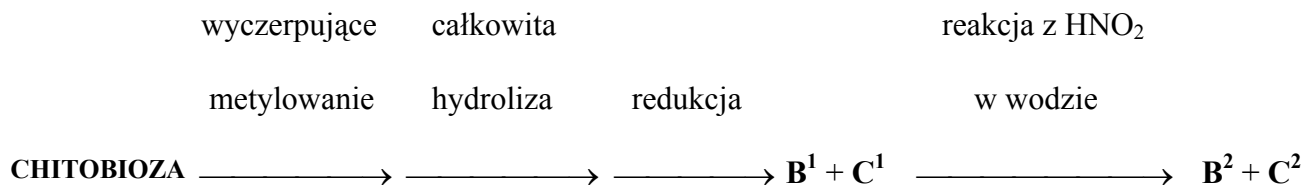
Iloczyny rozpuszczalności: $K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $K_{s0}(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$

ZADANIE 4

Budowa disacharydu

Chityna to polisacharyd występujący obficie w przyrodzie w pancerzach stawonogów, w ścianach lub błonach komórkowych grzybów i niektórych protistów i bakterii. Disacharydowym fragmentem chityny jest chitobioza o następującym składzie pierwiastkowym: 45,27 % C, 6,66 % H, 6,60 % N, 41,47 % O. W wyniku całkowitej hydrolizy disacharydu otrzymuje się jako jedyne produkty reakcji monosacharyd A i kwas octowy. Związek A w wyniku ogrzewania z ninhydriną tworzy purpurowe zabarwienie, podczas gdy analogiczna próba ninhydrynowa z chitobiozą wypada negatywnie.

W wyniku następujących, kolejnych przemian chitobiozy:



otrzymuje się dwie pochodne heksitoli, **B²** i **C²** (oprócz nieistotnych związków pobocznych): 1,3,4-tri-*O*-metyloheksitol i 1,4-di-*O*-metyloheksitol (heksitol to heksano-1,2,3,4,5,6-heksaol).

Związek **A**, w warunkach reakcji otrzymywania osazonów (z fenylohydrazyną), tworzy osazon identyczny z osazonem D-glukozy (i jednocześnie D-mannozy i D-fruktozy). Konfiguracje absolutne na węglu 2 i 5 w związku **A** są takie same.

Oba pierścienie cukrowe w chitobiozie są takie same. Chitobioza nie ulega hydrolizie pod działaniem α -glikozydazy.

PODAJ:

- a) wzór sumaryczny chitobiozy;
- b) wzory strukturalne 1,3,4-tri-*O*-metyloheksitolu (**B²**) i 1,4-di-*O*-metyloheksitolu (**C²**) - bez uwzględniania konfiguracji atomów węgla;
- c) schemat reakcji otrzymywania wybranej pochodnej heksitolu **B²** lub **C²** ze związku **B¹** lub **C¹**, z uwzględnieniem krótkotrwałego stanu pośredniego;
- d) wzór strukturalny osazonu D-glukozy (wzór Fischera z uwzględnieniem konfiguracji atomów węgla);
- e) wzór strukturalny Hawortha lub konformacyjny (krzesłowy) chitobiozy;
- f) pełen opis toku rozumowania przy ustalaniu wzoru chitobiozy.

Uwaga! Do obliczeń przyjąć masy molowe z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku

ZADANIE 5**Struktura trzech podobnych kompleksów**

Trzy kompleksowe sole, fioletowa **S1**, ciemnozielona **S2** oraz jasnozielona **S3** są stałymi solami zawierającymi pierwiastek **X**.

Aby określić skład oraz budowę wspomnianych soli, próbkę każdej z nich rozpuszczono w 500 cm³ wody, a następnie po 100 cm³ **świeżo przygotowanych roztworów** wprowadzono odpowiednio do zlewek Z1, Z2, Z3. Do każdej ze zlewek dodano 200cm³ roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,3000 mol/dm³.

We wszystkich zlewkach wytrącił się biały nierozpuszczalny w HNO₃, fioletowiejący w świetle dziennym osad ▼. Osad ten **natychmiast po wytrąceniu** oddzielono od roztworu, przemyto rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego(V), po czym wysuszono do stałej masy w temperaturze 120°C.

Po odsączeniu osadów, roztwory zawierające pozostałość po solach **S1**, **S2** i **S3**, wraz z nadmiarem AgNO₃, zostawiono na noc w przykrytych zlewkach.

Po upływie 24 godzin stwierdzono, że w zlewce Z1 brak jest osadu, a w pozostałych zlewkach wytrącił się biały serowaty osad identyczny z tym, który uzyskano poprzedniego dnia. Osad ten oddzielono i poddano obróbce takiej, jak dnia poprzedniego.

Masy próbek poszczególnych soli oraz masy uzyskanych osadów podano w poniższej tabeli.

	S1 [g]	S2 [g]	S3 [g]
Masa próbki	13,22	9,91	11,24
Masa osadu 1	21,33	5,33	12,09
Masa osadu 2 (po 24h)	0	10,66	6,05
Ubytek masy (dotyczy punktu 5)	5,36	4,02	4,56

Aby określić skład związków **S1**, **S2**, **S3**, próbki ich roztworów poddano analizie. Stwierdzono, że:

1. Dodanie roztworu HCl o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ do tych roztworów nie powoduje zauważalnych zmian.
2. Nasycanie roztworów doprowadzonych do $\text{pH}=3$ siarkowodorem nie powoduje zauważalnych zmian.
3. Dodanie do roztworów doprowadzonych do $\text{pH}=5\div 6$ roztworu siarczku amonu powoduje wytrącenie w każdej próbce szarzielonego osadu ▼ rozpuszczalnego zarówno w HCl, jak i NaOH. Odrobinę takiego osadu zmieszano z węglanem sodu, umieszczono w platynowym tygielku i prażono w płomieniu z dostępem powietrza ▼. Uzyskany żółty stop roztarto i roztworzono w niewielkiej ilości wody. Do tak uzyskanego, żółtego roztworu dodano kilka kropeł roztworu AgNO_3 , w wyniku czego, wytrącił się brunatno-czerwony osad ▼.
4. Dodanie do poszczególnych roztworów NaOH powoduje **jedynie** wytrącenie się identycznego jak w poprzednim punkcie szarzielonego osadu.
5. Ogrzewanie w temperaturze $500 \text{ }^\circ\text{C}$ próbek soli **S1**, **S2**, **S3** o podanej w tabeli masie, powoduje utworzenie w każdym przypadku identycznych czerwono-fioletowych kryształów ▼. Analiza gazów wydzielających się w trakcie ogrzewania wykazała, że jest to jedna substancja. Jej masa molowa wynosi $18,01 \text{ g/mol}$. W przedstawionej powyżej tabeli podano ubytki masy zaobserwowane w trakcie ogrzewania próbek poszczególnych soli.

Wiedząc, że:

- w skład soli **S1**, **S2**, **S3** wchodzi tylko jeden rodzaj anionów,
- ligandami są proste związki lub proste jony nieorganiczne,
- liczba koordynacyjna wokół jonu centralnego dla wszystkich soli wynosi sześć,
- jony kompleksowe wchodzące w skład soli **S1**, **S2**, **S3** są inertne,

podaj:

1. Jaki jest ogólny skład chemiczny soli S1, S2, S3? (wzór przedstaw w postaci $\text{Me}(\text{L}_1)_n(\text{L}_2)_m \dots$ gdzie Me – centrum koordynacji, L_i – i-ty ligand). Podaj sposób określenia tego składu.
2. Podaj wzory cząsteczkowe poszczególnych soli wskazujące na różnice pomiędzy nimi.
3. Przedstaw sposób rozumowania prowadzący do takich wniosków.
4. Napisz wszystkie reakcje chemiczne zaznaczone w treści zadania znakiem ▼. (O ile to możliwe reakcje zapisuj w postaci jonowej).
5. Jaką budowę przestrzenną będą miały kationy soli **S1**, **S2**, **S3**. Wskaż możliwość istnienia ewentualnych izomerów?

LI OLIMPIADA CHEMICZNA

KOMITET GŁÓWNY OLIMPIADY CHEMICZNEJ (Warszawa)

ETAP III



Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. Przekształcamy scałkowane równanie Clausiusa-Clapeyrona do postaci wykładniczej:

$$p = p^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w}\right)\right)$$

Obliczamy prężności równowagowe TMB i wody w wybranych temperaturach, np.:

T/K	$p(\text{H}_2\text{O})$ [hPa]	$p(\text{TMB})$ [hPa]
363	701	78
365	754	84
367	810	92
369	870	99
371	933	107
373	1000	116

2. Mieszanina wody i TMB zacznie wrzeć, gdy całkowita prężność pary p_c osiągnie wartość 1000 hPa.

Dla układu dwóch prawie niemieszających się cieczy będzie ona praktycznie równa sumie prężności par każdego ze składników w danej temperaturze (ściślej prężności par odpowiednich roztworów nasyconych, jednak ze względu na małą wzajemną mieszalność wody i węglowodorów można przyjąć, że prężności par tych roztworów są w przybliżeniu równe prężnościom par czystych składników).

$$p_c \approx p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{TMB})$$

Obliczamy p_c dla wybranych wcześniej temperatur:

T [K]	p_c [hPa]
363	779
365	838
367	902
369	969
371	1040
373	1116

Wynika z tego, że mieszanina zacznie wrzeć w temperaturze pomiędzy 369 i 371 K. Dla $T = 370$ K uzyskujemy $p_c \approx 901 \text{ hPa} + 103 \text{ hPa} = 1004 \text{ hPa} \approx 1000 \text{ hPa}$. Możemy zatem przyjąć, że mieszanina (azeotrop) będzie wrzeć w temperaturze $T \approx 370$ K.

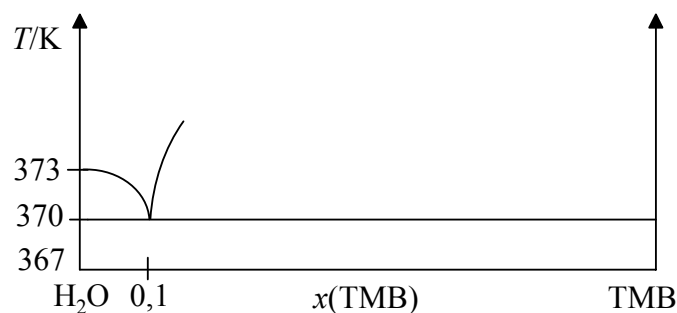
3. Ułamek molowy danego składnika w fazie gazowej y wynika z udziału prężności par tego składnika w całkowitej prężności par mieszaniny.

A zatem skład azeotropu wrzącego pod ciśnieniem 1004 hPa jest następujący:

$$y(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O}) / p_c \approx 0,9 \text{ i odpowiednio}$$

$$y(\text{TMB}) = p(\text{TMB}) / p_c \approx 0,1.$$

Oczywiście pod ciśnieniem wynoszącym dokładnie 1000 hPa współrzędne punktu azeotropowego będą praktycznie takie same. Diagram fazowy badanego układu opisujący równowagę cieciz para w pobliżu punktu azeotropowego wygląda zatem następująco:



4. Obliczamy liczbę moli TMB:

$$n(\text{TMB}) = m(\text{TMB})/M(\text{TMB}) = 100 \text{ g}/120 \text{ g/mol} = 0,833 \text{ mol}$$

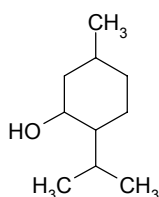
Ze współrzędnych punktu azeotropowego wynika, że do oddestylowania 1 mola TMB potrzeba teoretycznie 9 moli wody. Tak więc w rozważanym przypadku:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \times M(\text{H}_2\text{O}) = 9 n(\text{TMB}) \times M(\text{H}_2\text{O}) = 9 \times 0,833 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 135 \text{ g}$$

5. Lotne z parą wodną: a) i d) Oba związki są słabo rozpuszczalne w wodzie. Nielotne z parą wodną: b) i c) Glicyna i hydrochinon dobrze rozpuszczają się w wodzie, ponadto glicyna jest substancją praktycznie nielotną ze względu na strukturę o charakterze jonu obojnego.

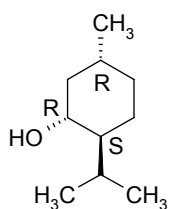
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a) Wzór strukturalny 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu:

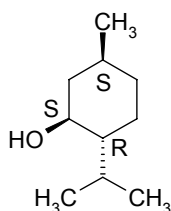


Ponieważ związek ten zawiera 3 asymetryczne atomy węgla, ma on 8 różnych stereoizomerów ($2^3=8$).

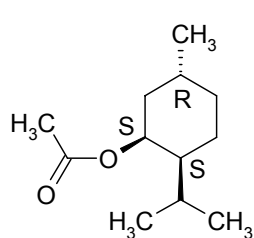
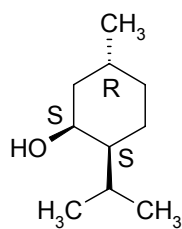
b) Wzór przestrzenny (-)-mentolu:



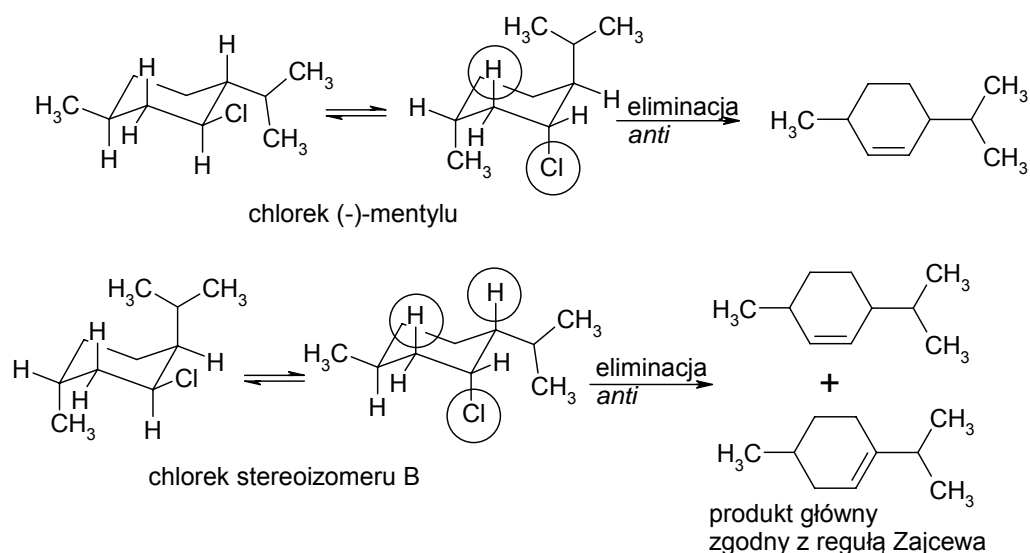
c) Skręcalność właściwa dla tego stereoizomeru jest identyczna co do wartości bezwzględnej ze skręcalnością (-)-mentolu, natomiast znak skręcalności jest przeciwny. Oznacza to, że ten stereoizomer posiada przeciwne do (-)-mentolu konfiguracje absolutne na wszystkich asymetrycznych atomach węgla. Jest zatem enancjomerem (-)-mentolu.



d) W widmie IR (-)-mentolu obserwujemy charakterystyczne pasmo ($3200-3300\text{ cm}^{-1}$) pochodzące od drgań walencyjnych grupy hydroksylowej. Nie występuje ono w widmie produktu reakcji Mitsunobu. Pojawia się tam natomiast pasmo charakterystyczne dla grupy karbonylowej (ok. 1720 cm^{-1}) oraz pasmo pochodzące od drgań rozciągających C-O (ok. 1250 cm^{-1}), co wskazuje na grupę estrową. W wyniku reakcji Mitsunobu, (-)-mentol ulega estryfikacji (z kwasem octowym), w wyniku czego powstaje octan mentylu. Reakcja Mitsunobu zachodzi z całkowitą inwersją konfiguracji. Hydroliza estru nie zmienia natomiast konfiguracji absolutnej przy atomie węgla C1. Zatem stereoizomer B będzie różnił się od (-)-mentolu konfiguracją tylko przy atomie węgla C1 (będzie miał konfigurację S).

związek **A**stereoizomer **B**

e) Reakcja eliminacji w przypadku halogenków alkilu jest eliminacją *anti*. W pierścieniu cykloheksanowym, zarówno chlor jak i wodór opuszczające cząsteczkę substratu będą ulegały eliminacji najszybciej, gdy będą jednocześnie znajdować się w położeniach aksjalnych. Na rysunku poniżej pokazane jest, że dla chlorku (-)-mentylu, atom chloru położony w pozycji aksjalnej ma tylko jeden sąsiadujący z nim aksjalny atom wodoru, natomiast w przypadku stereoizomeru B istnieją dwa takie atomy wodoru. Główny produkt eliminacji w drugim przypadku będzie zgodny z regułą Zajcewa, czyli w przewadze powstanie alken o bardziej rozgałęzionym wiązaniu podwójnym.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

1. W nieobecności jonów przeszkadzających:

$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_i$. Różnica potencjałów odpowiadająca dwóm różnym stężeniom c_1 i c_2 to:

$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$. Po podstawieniu podanych wartości stężeń ΔE wyniesie:

$$\{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} / 96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}\} \ln(6 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-3}) = 0,018 \text{ V}.$$

2. W roztworze KCl: $E(\text{KCl}) = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{K}}$,

a w roztworze NaCl: $E(\text{NaCl}) = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{K,Na}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Na}}$

gdzie c_{K} i c_{Na} to stężenia odpowiednich kationów. Ponieważ stężenia c_{K} i c_{Na} są jednakowe, po odjęciu powyższych równań stronami uzyskamy:

$$E(\text{NaCl}) - E(\text{KCl}) = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{K,Na}}, \text{ czyli } \ln K_{\text{K,Na}} = \frac{F}{RT} (E(\text{NaCl}) - E(\text{KCl}))$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$\ln K_{\text{K,Na}} = \{96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} (0,123 \text{ V} - 0,371 \text{ V}) / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})\} = -9,66, \text{ czyli } K_{\text{K,Na}} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

Przyczyną silnego oddziaływania jonów K^+ z walinomycyną jest dopasowanie rozmiarów luki

jonoforu i jonu K^+ . Takiego dopasowania nie ma dla jonów Na^+ .

3. Z pierwszego równania w punkcie 1 można obliczyć wartość const jako:

$$0,371 \text{ V} - \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(0,01) = 0,489 \text{ V}$$

Po podstawieniu tej wartości do równania dla niższego stężenia KCl otrzymamy:

$$0,489 \text{ V} + \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(10^{-3}) = 0,312 \text{ V}$$

W roztworze zawierającym także NaCl wartość potencjału powinna wynieść 0,313 V, czyli

$$0,489 \text{ V} + \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln\{10^{-3} + 6,4\cdot 10^{-5} c_{Na}\} = 0,313 \text{ V.}$$

Po przekształceniu uzyskujemy $c_{Na} = 0,86 \text{ mol/dm}^3$. $c_{Na}/c_K = 860$

Oznacza to, że dopiero ponad 800-krotny nadmiar jonów Na^+ w stosunku do K^+ wywoła zauważalny wzrost mierzonej wartości potencjału o 1 mV.

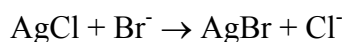
4. Dla elektrody chlorosrebrzej:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+] = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K_{s0}(AgCl)}{[Cl^-]}\right) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{s0}(AgCl) - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

5. W roztworze NaCl o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wartość potencjału wyniesie:

$$E = 0,799 \text{ V} + \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(1,6\cdot 10^{-10}) - \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(0,01) = 0,338 \text{ V}$$

6. W roztworze NaBr, ze względu na mniejszą rozpuszczalność AgBr niż AgCl, przebiegnie reakcja wytrącania AgBr połączona z rozpuszczaniem AgCl:



Ponieważ pojawi się osad AgBr w równowadze ze srebrem i jonami Br^- , można zapisać analogiczne równanie Nernsta, jak dla elektrody chlorosrebrzej w roztworze chlorków:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[Ag^+] = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{K_{s0}(AgBr)}{[Br^-]}\right) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{s0}(AgBr) - \frac{RT}{F} \ln[Br^-]$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy:

$$E = 0,799 \text{ V} + \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(5\cdot 10^{-13}) - \{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298 \text{ K}/96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\} \ln(0,01) = 0,190 \text{ V}$$

Stosując analogiczne rozumowanie jak w p.1 otrzymamy:

$$E(\text{NaBr}) - E(\text{NaCl}) = \frac{-RT}{F} \ln K_{\text{Cl,Br}}, \text{ czyli } \ln K_{\text{Cl,Br}} = \frac{-F}{RT} (E(\text{NaBr}) - E(\text{NaCl}))$$

Po podstawieniu $\ln K_{\text{Cl,Br}} = \{-96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} (0,190 \text{ V} - 0,338 \text{ V}) / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})\} = 5,76$,

czyli $K_{\text{Cl,Br}} = 318$

Po podstawieniu wyrażeń opisujących $E(\text{NaBr})$ i $E(\text{NaCl})$ do równania przedstawiającego $\ln K_{\text{Cl,Br}}$ otrzymuje się:

$$\ln K_{\text{Cl,Br}} = -(\ln K_{s0}(\text{AgBr}) - \ln K_{s0}(\text{AgCl}))$$

Wartość $K_{\text{Cl,Br}}$ wyższa od 1 jest bardzo niekorzystna, ponieważ nawet niewielki dodatek jonów Br^- do roztworu Cl^- spowoduje znaczną zmianę potencjału. Dyskwalifikuje to praktyczną przydatność elektrody chlorosrebrowej jako jonoselektywnej.

7. Chlorek srebra ulega w niewielkim stopniu rozpuszczeniu. Zakładając, że rozpuszczalność molowa AgCl wynosi $S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, można zapisać: $K_{s0}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$, czyli $S = (K_{s0}(\text{AgCl}))^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Dla stężeń jonów Cl^- w próbce niższych od 10^{-5} mol/dm^3 to właśnie jony chlorkowe pochodzące z rozpuszczania AgCl i pozostające w równowadze z osadem będą decydować o potencjale elektrody.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

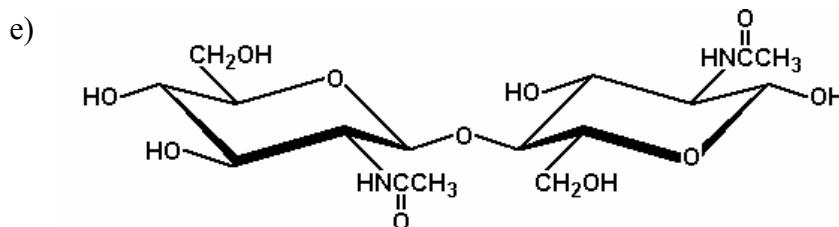
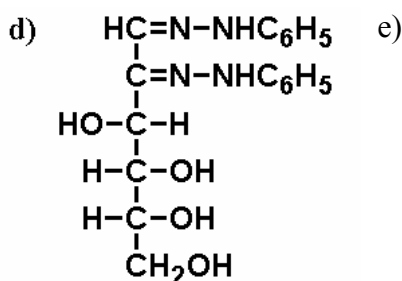
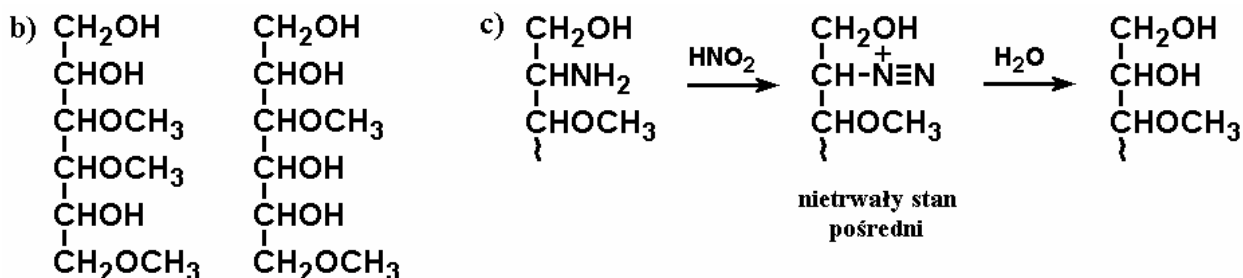
a) Ustalamy wzór sumaryczny chitobiozy. Przeliczamy stosunek wagowy zawartości poszczególnych pierwiastków na proporcje molowe:

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 45,27/12,01 : 6,66/1,01 : 6,6/14,01 : 41,47/16 \cong 3,77 : 6,59 : 0,47 : 2,59 \cong$$

$$\cong 8,02 : 14,02 : 1 : 5,51 \cong 16 : 28 : 2 : 11.$$

Wzór elementarny chitobiozy: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{11}$. Stwierdzamy ponadto, że wzór ten jest jednocześnie wzorem sumarycznym, ponieważ jego wielokrotność nie odpowiadałaby disacharydowi. Zauważamy, że liczba atomów węgla w chitobiozie jest większa niż 12 (disacharyd złożony z dwu heksoz - na co wskazują inne dane w zadaniu - zawierałby 12 atomów węgla), a więc cztery atomy węgla pochodzą z

dwu reszt kwasu octowego. Ponadto, w skład chitobiozy wchodzi dwa atomy azotu, wnioskujemy więc, że monosacharyd A zawiera jeden atom azotu.



Przedstawiono anomer β -chitobiozy (konfiguracja przy węglu anomerycznym w monosachrydzie redukującym nie ma znaczenia przy ocenie poprawności odpowiedzi).

f) Uzasadnienia:

1. Z danych zadania wynika, że obie jednostki monosacharydowe (związek A) są jednakowe. Pozytywna próba ninhydrynowa wskazuje na obecność grupy aminowej w monosacharydzie A, co oznacza że jest on aminocukrem. Chitobioza nie reaguje z ninhydryną (nie ma wolnej grupy aminowej), wyciągamy stąd wniosek, że w chitobiozie reszty kwasu octowego tworzą wiązania amidowe z grupami aminowymi aminocukrów. Analiza wzoru sumarycznego podana w pkt. a) potwierdza obecność zarówno dwóch atomów azotu, jak i reszt acetylowych.

2. Grupy acetamidowe w chitobiozie nie ulegają reakcji metylowania, a po hydrolizie, redukcji i w końcu reakcji z HNO_2 (reakcja diazowania) następuje eliminacja azotu i atak cząsteczki wody (większe prawdopodobieństwo niż atak innych nukleofilów) na tworzący się karbokation. Stąd bierze się obecność pochodnych heksitoli (heksanoheksaoli) w produktach **B**² i **C**².

3. Tworzenie przez związek **A** osazonu identycznego z osazonem D-glukozy pozwala na ustalenie konfiguracji na atomach węgla 3, 4 i 5 w tym aminocukrze i jednocześnie umiejscowienie grupy aminowej przy atomie węgla w pozycji 2. Odrzucamy w tym punkcie alternatywne propozycje budowy związku **A** (ketoza z grupą aminową w pozycji 5). Faktem jest, że aminocukry z grupą aminową w pozycji 2 tworzą takie same osazony jak cukry macierzyste.
4. Spośród dwóch pochodnych heksitoli rozpatrujemy najpierw ten bardziej podstawiony, który odpowiada monosacharydowi nieredukującemu (związanemu glikozydowo) w chitobiozie. Obecność grupy metylowej w pozycji 3 oraz brak podstawienia w pozycji 2 świadczy o pierścieniu piranozowym tego fragmentu w chitobiozie (pozycja 2 w heksitolu odpowiada atomowi węgla numer 5 w monosacharydzie). A skoro obie jednostki monosacharydowe tworzą takie same pierścienie w strukturze chitobiozy, to i drugi cukier występuje w postaci piranozowej. Wnioskujemy zatem o wiązaniu glikozydowym typu 1→4 w disacharydzie (to znaczy wykluczamy alternatywną możliwość wiązania glikozydowego 1→5 i tworzenia pierścienia furanozowego w części redukującej chitobiozy).
5. Dane zadania wskazują też na konfigurację D (R) przy drugim atomie węgla, a odporność chitobiozy na trawienie przez enzymy rozszczepiające wiązania α-glikozydowe wskazuje na wiązanie typu β pomiędzy resztami monosacharydowymi w tym związku.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

1. Przedstawione w treści zadania reakcje chemiczne wskazują jednoznacznie, że w skład związków **S1**, **S2**, **S3** wchodzi: anion Cl^- ; kation Cr^{3+} oraz woda. Analiza danych liczbowych zawartych w tabeli pozwala obliczyć zawartość poszczególnych elementów w próbkach. Masa AgCl jest sumą mas osadu1 i osadu2. Z masy tej wyliczamy liczbę gramów chloru. Ubytek masy to liczba gramów wody zawartej w solach. Różnica pomiędzy masą całkowitą a liczbą gramów wody plus liczba gramów chloru stanowi liczbę gramów chromu.
- 2.

	S1	S2	S3
Masa H ₂ O /g	5,36	4,02	4,56
Masa Cl ⁻ /g	5,28	3,96	4,49
Masa Cr ³⁺ /g	2,58	1,93	2,19
Liczba moli H ₂ O	0,2974	0,2231	0,2531
Liczba moli Cl ⁻	0,1489	0,1117	0,1267
Liczba moli Cr ³⁺	0,0496	0,0371	0,0421

Przyjmując liczbę moli Cr za 1 obliczamy zawartość molową pozostałych pierwiastków:

	S1	S2	S3
zawartość H ₂ O	5,99	6,01	6,01
zawartość Cl ⁻	3,00	3,01	3,01
zawartość Cr ³⁺	1	1	1

Powyższa tabela wskazuje, że wszystkie sole **S1**, **S2**, **S3** mają identyczną stechiometrię:



3. W punkcie poprzednim stwierdzono, że sole **S1**, **S2**, **S3** mają identyczną stechiometrię, jednak ich odmienne zachowanie podczas dodawania do roztworu poszczególnych soli AgNO₃ wskazuje, że w poszczególnych solach woda i chlor są rozłożone w różny sposób. Sole te są solami kompleksowymi, stąd wniosek, że aniony chlorkowe mogą stanowić jedynie część anionową towarzyszącą kompleksowemu kationowi lub też wchodzić w skład otoczenia koordynacyjnego kationu jako ligandy. Aniony chlorkowe nie wchodzące w skład kationu kompleksowego będą natychmiast reagowały z AgNO₃. Związane w związku kompleksowym ligandy chlorkowe będą reagowały dopiero po pewnym czasie, zależnym od stałej szybkości reakcji rozpadu danego kompleksu.

Jak podano w treści zadania liczba koordynacyjna jonu centralnego wynosi sześć.

W najbliższym otoczeniu każdego atomu chromu występuje zatem sześć ligandów.

W przypadku soli **S1**, 100% jonów chlorkowych przereagowało w etapie pierwszym. Są więc one jedynie przeciwjonami dla dodatniego ładunku kationu Cr^{3+} . W otoczeniu koordynacyjnym chromu znajduje się więc jedynie woda.

Wzór soli **S1** to $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ kation stanowi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

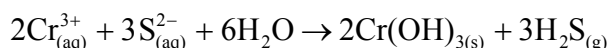
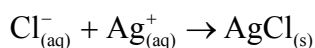
W przypadku soli **S2**, 33,33% jonów chlorkowych przereagowało w etapie pierwszym, zaś 66,66% w etapie drugim. W otoczeniu koordynacyjnym chromu znajdują się dwa aniony Cl^- pełniące funkcję ligandów. Ponieważ liczba koordynacyjna jest równa sześć, więc znajdują się tam również 4 cząsteczki wody.

Wzór soli **S2** to $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kation stanowi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$

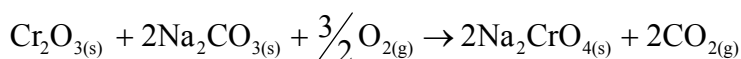
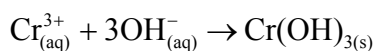
W przypadku soli **S3**, 66,66% jonów chlorkowych przereagowało w etapie pierwszym, zaś 33,33% w etapie drugim. W otoczeniu koordynacyjnym chromu znajduje się jeden ligand Cl^- . Ponieważ liczba koordynacyjna jest równa sześć, zatem musi znajdować się tam również 5 cząsteczek wody.

Wzór soli **S3** to $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ kation stanowi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$

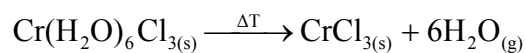
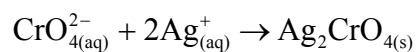
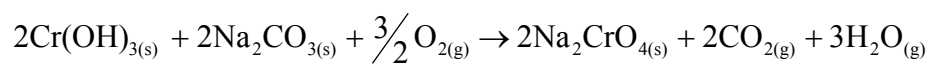
4. Równania wymienionych w tekście reakcji:



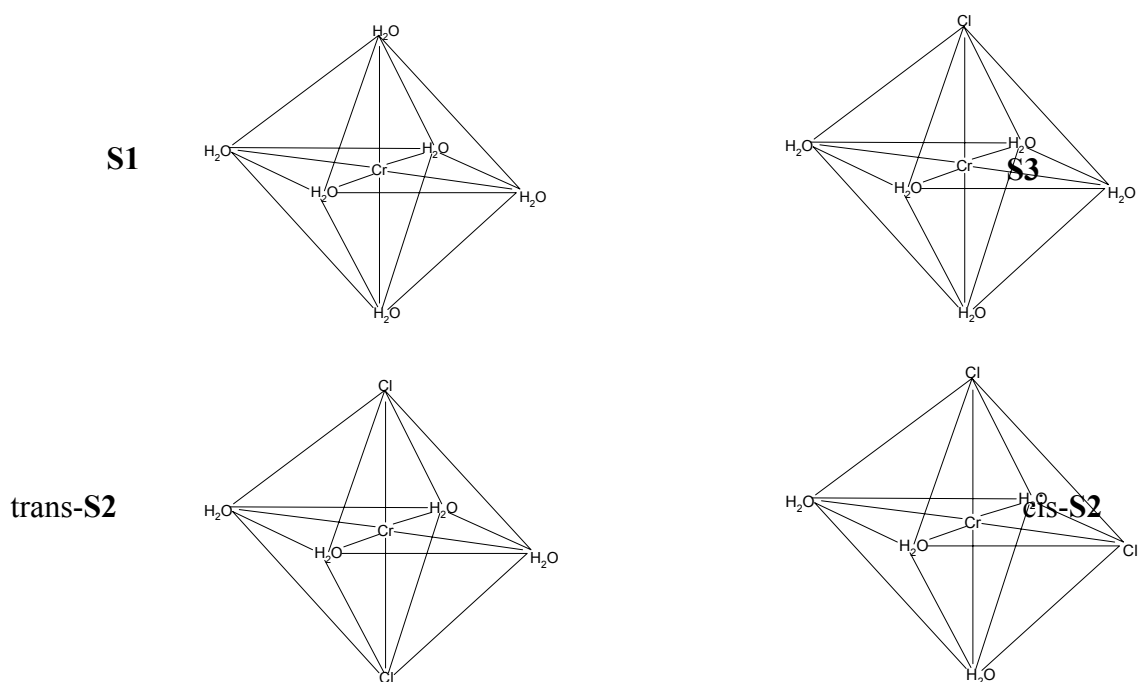
lub



lub



5. Budowa przestrzenna soli:



W przypadku soli **S3** występuje izomeria typu cis- i trans.

Autorami zadań są: zadanie 1 - Sergiusz Luliński, zadanie 2 - Jacek Jemielity, zadanie 3 - Krzysztof Maksymiuk, zadanie 4 - Janusz Stepiński, zadanie 5 - Zbigniew Brylewicz