



ETAP III

08.04.2006

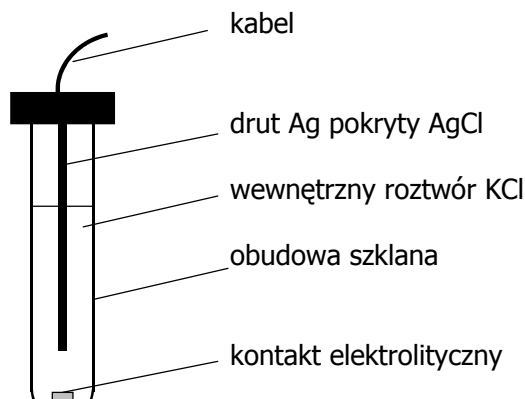
Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Elektroda odniesienia

W elektrochemii potencjały układów redoks (elektrod) wyraża się względem pewnej elektrody odniesienia, której potencjał powinien być stały, niezależny od procesów przebiegających w układzie pomiarowym oraz jego składu. Elektroda taką może być *normalna elektroda wodorowa*, dla której (na zasadzie konwencji) przyjmuje się wartość potencjału 0 V.

Jednak w praktyce posługiwanie się taką elektrodą jest niewygodne i stosuje się inne rozwiązania. Jednym z częściej stosowanych jest **elektroda chlorosrebrowa**: drut srebrny pokryty szczelnie przylegającym osadem chlorku srebra, umieszczony w stężonym roztworze KCl. Budowa takiej elektrody przedstawiona jest schematycznie na poniższym rysunku.



Wewnętrzny roztwór KCl oddziela od roztworu badanego kontakt elektrolityczny, wykonany z materiału ograniczającego mieszanie roztworów, ale zapewniającego przewodnictwo elektryczne (dzięki przepływowi jonów) między tymi roztworami (wewnętrznym i badanym, w którym elektroda jest zanurzona).

Polecenia:

- (0,5 pkt.) Otrzymano elektrodę chlorosrebrową przez powierzchniowe utlenienie części drutu srebrnego o masie 1,0000 g. W wyniku utlenienia, masa drutu wzrosła o 10,6 mg. Oblicz, ile g metalicznego srebra zawiera teraz otrzymana elektroda.
- (1,5 pkt.) Drut ten, wraz z wytworzonym osadem, zanurzono w 1 cm³ roztworu KCl o stężeniu 3 mol/dm³. Zapisz równanie reakcji półkowej oraz równanie Nernsta dla tej elektrody.

- c. (2,5 pkt.) Chlorek srebra w kontakcie z roztworem wewnętrznym ulega częściowemu rozpuszczeniu. Może to nawet doprowadzić do niepożądanego uwolnienia jonów Ag^+ do roztworu zewnętrznego. Oblicz:
- jakie jest stężenie jonów Ag^+ w roztworze wewnętrznym;
 - jaki procent AgCl uległ rozpuszczeniu, przy założeniu że produkty rozpuszczenia pozostają w roztworze wewnętrznym. Oceń istotność efektu rozpuszczania dla trwałości warstwy AgCl .
- d. (4,5 pkt.) Do roztworu wewnętrznego mogą dostać się czasami składniki badanej próbki, prowadząc do zmian potencjału elektrody.
- Opisz, jakie procesy chemiczne zajdą, jeżeli do wewnętrznego roztworu KCl dostanie się: (I) 0,05 milimola FeCl_3 lub (II) 0,05 milimola KI ?
Można założyć, że objętość roztworu wewnętrznego nie zmieniła się.
 - Zapisz jonowo równania reakcji przebiegających w elektrodzie chlorosrebrowej po przedostaniu się do niej (I) FeCl_3 oraz (II) KI .
 - Oblicz zmianę potencjału elektrody (z dokładnością do 0,1 mV) wywołaną tymi dodatkami (I i II).
 - Zakładając, że zmiana potencjału dobrej elektrody odniesienia nie powinna przekraczać 1 mV, oceń przydatność elektrody chlorosrebrowej jako elektrody odniesienia w takich warunkach.
- e. (3,0 pkt.) Elektroda odniesienia powinna wykazywać stały potencjał, również w warunkach przepływu prądu. Przepływający prąd powoduje jednak redukcję lub utlenianie składników elektrody.
- Oceń, jak długo można przepuszczać przez rozpatrywaną elektrodę chlorosrebrową, prąd redukcji o natężeniu 1 mA, aby po wyłączeniu przepływu prądu, potencjał elektrody różnił się od wartości początkowej nie więcej niż o 1 mV?
 - Zapisz jonowo równanie przebiegającej reakcji półokwowej.

We wszystkich obliczeniach możesz stosować stężenia molowe zamiast aktywności (współczynniki aktywności zawierają się w wyrazie wolnym równania Nernsta lub w stałej równowagi).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

Iloczyny rozpuszczalności: $K_{s0}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_{s0}(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}$;

Potencjały standardowe: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0,77 V, AgCl/Ag : 0,22 V;

Masy molowe: Ag : 107,87 g/mol, Cl : 35,45 g/mol.

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$;

Stała Faradaya $F = 96484 \text{ C}/\text{mol}$.

ZADANIE 2

Reakcje fosforu

Uwodniony wodorotlenek baru o wzorze $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ w ilości 12,00 g rozpuszczono w 120 g wody i umieszczono w kolbie. Do roztworu dodano ostrożnie 3,00 g białego fosforu i ogrzewano kilka godzin do jego całkowitego rozтворzenia. Wydzielający się bardzo toksyczny gaz o intensywnym zapachu pochłaniano w zakwaszonym roztworze manganianu(VII) potasu. Masa roztworu w czasie reakcji wzrosła o około 0,82 g.

Po zakończeniu reakcji roztwórow w kolbie nasycono gazowym CO₂ w celu usunięcia nadmiaru wodorotlenku baru. Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Jego masa wyniosła 0,339 g.

Klarowny przesącz zateżono, dodano niewielką ilość alkoholu etylowego i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy soli barowej **A** odsączono, przemyto wodą z etanolem i osuszono. Stwierdzono, że związek ten poddany ostrożnemu suszeniu pod próżnią w temperaturze ok. 110° C zmniejsza swoją masę o 6,3 %.

Próbkę związku **A** o masie 2,000 g rozpuszczono następnie w 50 g wody i zadano nadmiarem kwasu siarkowego(VI). Wytrącony osad odsączono, przemyto i wysuszono. Masa osadu wyniosła 1,636 g.

Przesącz zawierający jako główny składnik kwas **B** (o silnych właściwościach redukujących) użyto do reakcji z roztworem siarczanu(VI) miedzi(II). W wyniku reakcji wytrącił się drobnokrystaliczny osad o czerwono-brunatnej barwie. Wysuszony osad poddano badaniom dyfrakcyjnym i stwierdzono, że zawiera on głównie krystaliczną heksagonalną fazę związku **C** o strukturze typu wurcytu (ZnS).

Związek **C** znany jest jako reagent uwodorniający. W stanie wilgotnym łatwo ulega utlenieniu. Analiza wykazała, że zawartość miedzi w związku **C** wyniosła 98,44 %_{mas}.

Polecenia:

- (5,0 pkt.) Podaj sumaryczne wzory związków **A** i **B**, zakładając, że jedynym produktem gazowym reakcji fosforu była fosfina (fosfan) o wzorze PH₃.
- (2,0 pkt.) Podaj równanie reakcji roztwarzania fosforu.
- (3,0 pkt.) Zaproponuj strukturę cząsteczki kwasu **B**, wiedząc, że otrzymana sól jest jedyną solą, jaką tworzy bar z tym kwasem.
- (2,0 pkt.) Zaproponuj wzór związku **C**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Ba – 137,33 g/mol; S – 32,07 g/mol; O – 16,00 g/mol; C – 12,01 g/mol;
P – 30,97 g/mol; H – 1,008 g/mol; Cu – 63,55 g/mol

ZADANIE 3

Synteza i rozkład karbonylku niklu

A. Nikiel reaguje z CO w niezbyt wysokich temperaturach (około 50 °C), tworząc karbonylek o wzorze Ni(CO)₄. Jest to lotna i silnie trująca ciecz. Reakcja ta jest odwracalna: rozkład Ni(CO)₄ zachodzi w temperaturach powyżej 250 °C i jest dogodną metodą otrzymywania czystego niklu.

Korzystając z zamieszczonych niżej standardowych danych termodynamicznych, oblicz wartości:

- (1,0 pkt.) standardowej entalpii tej reakcji;
- (3,0 pkt.) standardowej entalpii dysocjacji wiązania nikiel–węgiel w oparciu o odpowiedni cykl termodynamiczny.

$T = 298 \text{ K}$	
$\Delta_{\text{tw}}H^\circ, \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Ni(s)	0
CO (g)	–110
Ni(CO) ₄ (c)	–600

Standardowa entalpia parowania karbonylku, $\Delta_{\text{par}}H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Standardowa entalpia sublimacji niklu, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ni}) = 457 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

B. Próbkę $\text{Ni}(\text{CO})_4$ o masie $m = 1,71 \text{ g}$ wprowadzono pod próżnią do naczynia o pojemności $0,250 \text{ dm}^3$ i termostatowano w temperaturze 0°C , w której karbonyłek nie ulega chemicznemu rozkładowi. Po pewnym czasie ciśnienie osiągnęło stałą wartość $p_0 = 178 \text{ hPa}$. Następnie podniesiono temperaturę na pewien czas do około 300°C , po czym układ ponownie szybko schłodzono do 0°C (w celu zamrożenia uzyskanego w wyższej temperaturze stanu).

Stwierdzono, iż w układzie ustaliło się ciśnienie wyższe od wartości p_0 .

b.1. (1,0 pkt.) Podaj wyrażenie definiujące wydajność rozkładu karbonyłku niklu poprzez ciśnienia cząstkowe CO.

b.2. (4,0 pkt.) W zależności od czasu utrzymywania układu w temperaturze 300°C stopień rozkładu karbonyłku niklu może być różny. Wyprowadź zależności wiążące wydajność rozkładu tego związku (zachodzącego w 300°C) z całkowitym ciśnieniem panującym w układzie po ochłodzeniu do 0°C , rozważając dwa przypadki:

(I) w układzie pozostał ciekły karbonyłek w równowadze ze swoją parą nasyconą;

(II) w układzie pozostał karbonyłek wyłącznie w fazie gazowej.

b.3. (3,0 pkt) Na podstawie wyprowadzonych zależności, wyznacz zakresy ciśnienia całkowitego i odpowiadające im zakresy wydajności rozkładu karbonyłku, dla których można stosować każdą z powyższych zależności.

Załącz, że do opisu układu można stosować równanie stanu gazu doskonałego. Zaniedbaj rozpuszczalność CO w $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oraz objętość niegazowych składników układu.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości:

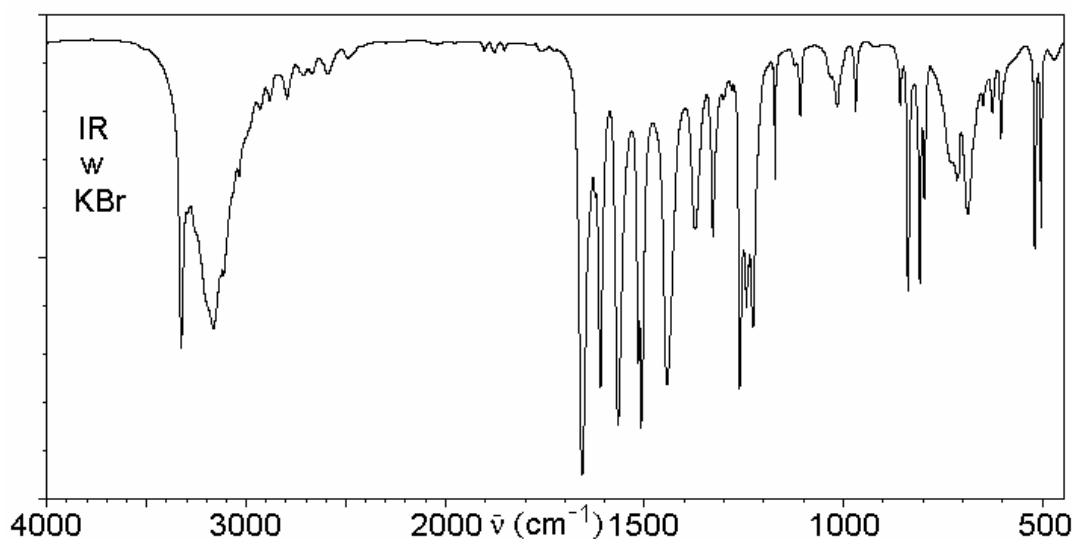
Masy molowe: C - 12,01 g/mol; O - 16,00 g/mol; Ni - 58,69 g/mol.

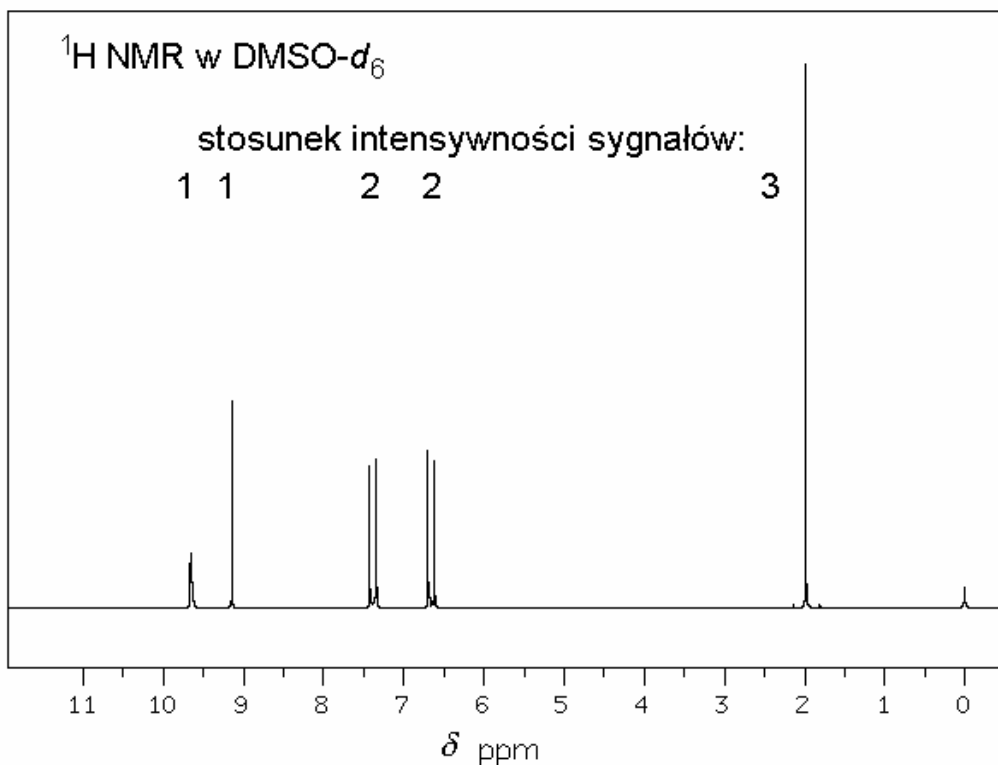
Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ZADANIE 4

Pochodne kwasu salicylowego

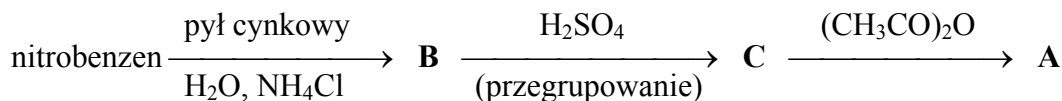
A. Substratami do syntezy *benorylatu*, jednego z leków przeciwbólowych, mogą być: kwas salicylowy, bezwodnik octowy oraz związek **A**. Benorylat zawiera 65,17% węgla, 4,83% wodoru, 4,47% azotu i 25,53% tlenu. Widma IR (pastylka z KBr) i ^1H NMR (w deuterowanym dimetylosulfotlenku z TMS jako wzorcem wewnętrznym) związku **A** pokazane są poniżej:





W widmie $^1\text{H NMR}$ po dodaniu D_2O ($^2\text{H}_2\text{O}$) do próbki sygnały w zakresie $\delta = 9 - 10$ ppm zanikają.

Związek **A** można otrzymać w wyniku następujących przemian:



Związki **B** i **C** są izomerami.

Podaj:

- a.1. (1,0 pkt.) Wzór empiryczny benorylatu.
- a.2. (3,0 pkt.) Wzór strukturalny związku **A** wraz z uzasadnieniem jego budowy na podstawie analizy widm.
- a.3. (1,0 pkt.) Wzór strukturalny benorylatu.
- a.4. (2,0 pkt.) Wzory strukturalne związków **B** i **C**.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

C – 12 g/mol, H – 1 g/mol, N – 14 g/mol, O – 16 g/mol.

B. Kwas salicylowy zażyty w postaci leku, wydzielany jest z organizmu głównie jako wolny kwas. Jednak ok. 25% kwasu salicylowego wydalana jest w formie związanej jako glikozydy kwasu D-glukuronowego. Kwas D-glukuronowy występuje we krwi oraz w moczu i pełni ważną rolę w procesach detoksykacji organizmu. Kwas D-glukuronowy powstaje z D-glukozy w wyniku utlenienia pierwszorzędowej grupy hydroksylowej do grupy karboksylowej. Poza tym pewna ilość kwasu salicylowego jest metabolizowana na innej drodze, a mianowicie ulega hydroksylowaniu z utworzeniem kwasów zawierających więcej niż jedną grupę hydroksylową w pierścieniu.

Podaj:

b.1. (2,0 pkt.) Wzory strukturalne dwu β -glikozydów, które powstają w procesie wiązania kwasu salicylowego przez kwas D-glukuronowy. W jednym przypadku grupą reagującą jest reszta fenolowa, a w drugim grupa karboksylowa kwasu salicylowego. Fragment cukrowy przedstaw w postaci wzoru Hawortha.

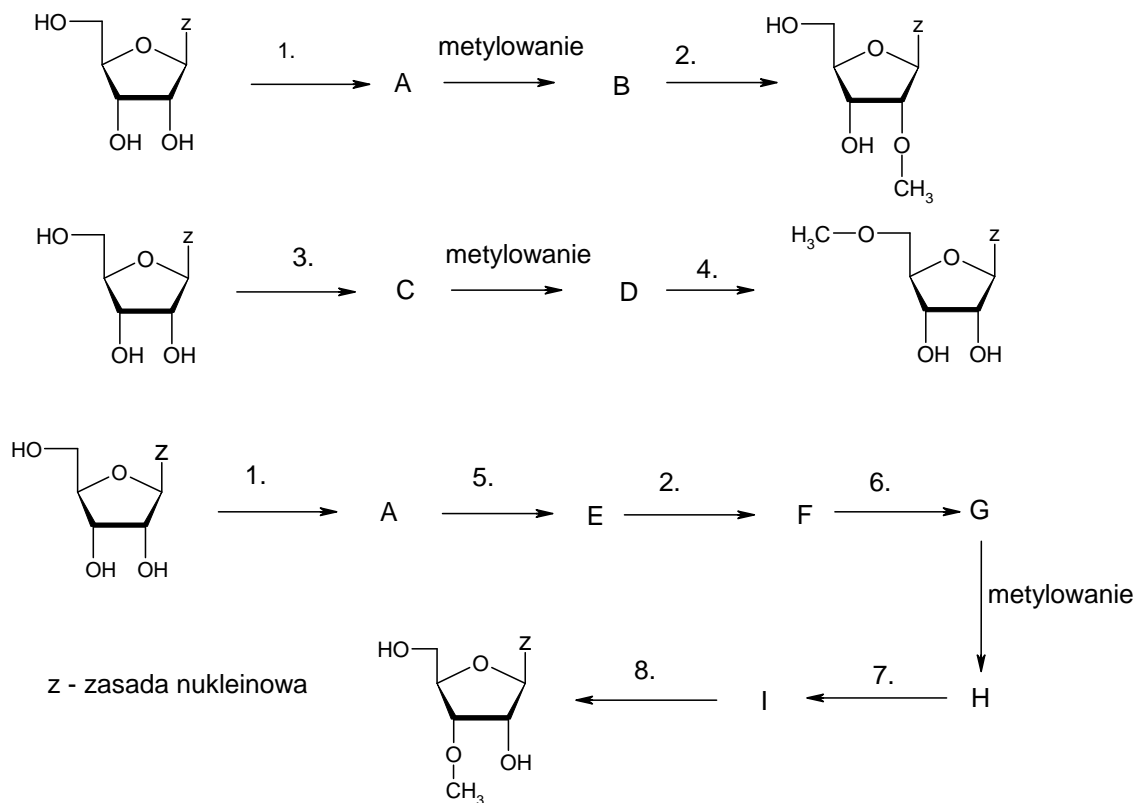
b.2. (3,0 pkt.) Wzór izomeru kwasu dihydroksybenzoesowego, którego tworzenie się jest najbardziej prawdopodobne (jeżeli uważasz, że ze zbliżonym prawdopodobieństwem powstanie więcej niż jedna struktura, to narysuj odpowiednie wzory). Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 5

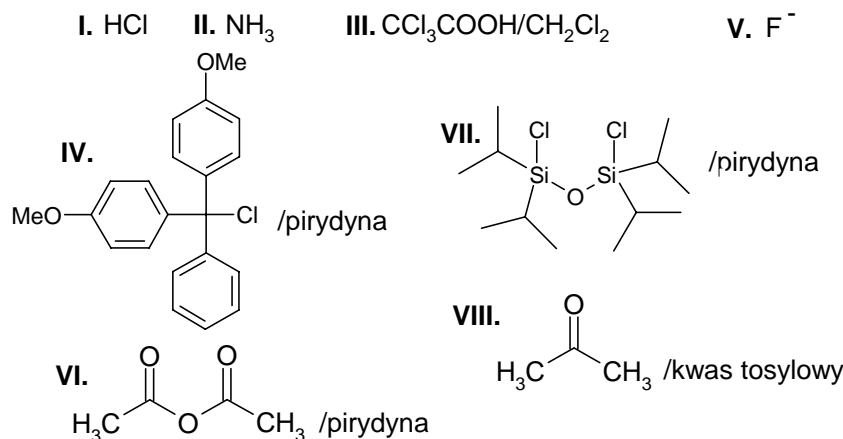
Regioizomery

Nukleozydy są grupą bardzo ważnych związków chemicznych, pełniących wiele istotnych funkcji w komórce. Ich modyfikowane chemicznie analogi często są wykorzystywane jako terapeutyki w leczeniu wielu groźnych chorób wirusowych oraz nowotworowych. W syntezie analogów nukleozydów stajemy często przed koniecznością selektywnego przekształceniem jednej z trzech grup hydroksylowych występujących w reszcie D-rybozy, cukrowej części nukleozydu. W wielu przypadkach trudno znaleźć prostą metodę pozwalającą na selektywne przekształcenie jednej tylko grupy, spośród wielu podobnych występujących w cząsteczce. W takich sytuacjach jesteśmy zmuszeni do użycia różnego rodzaju grup zabezpieczających.

Na schemacie przedstawiono strategię otrzymywania trzech izomerycznych O-metylowanych rybonukleozydów a poniżej potrzebne reagenty w przypadkowej kolejności.



Reagenty:



A. Zaproponuj przebieg syntez opisanych powyższymi schematami, a w tym celu:

a.1. (4,0 pkt.) Dobierz w pary odpowiednie reagenty I-VIII z numerami 1-8 nad strzałkami.

a.2. (5,0 pkt.) Uzupełnij schematy rysując wzory strukturalne związków A-I.

B. W ostatnim etapie syntezy 3'O-metylonukleozydu otrzymano intensywnie pomarańczowy roztwór, który ilościowo przeniesiono do kolby miarowej o objętości 200 cm³ i uzupełniono chlorkiem metylenu do kreski. Z tak przygotowanego roztworu pobrano 10 μl i rozcieńczono go ponownie w kolbie miarowej o objętości 5 ml. Następnie zmierzono spektrofotometrycznie absorbancję roztworu stosując długość fali 503 nm (pomiar w kuwecie o długości drogi optycznej równej 1 cm).

b. (3,0 pkt.) Oblicz wydajność syntezy 3'O-metylonukleozydu (7 etapów) wiedząc, że do reakcji wzięto 0,001 mola nukleozydu, a wynik pomiaru absorbancji wyniósł A=0,375.

Istotne informacje dodatkowe:

1) Chlorek dimetoksytrytylowy (IV) jest wymagający przestrzenie i będzie reagował tylko z jedną najbardziej dostępną grupą hydroksylową. Grupa dimetoksytrytylowa jest usuwana w środowisku kwaśnym i tworzy w warunkach bezwodnych trwałe kation dimetoksytrytylowy o pomarańczowym zabarwieniu (molowy współczynnik ekstynkcji dla tego kationu wynosi 76 000 dm³/(cm·mol) przy długości fali 503 nm.

2) Odczynnik sililowy (VII) reaguje z grupami hydroksylowymi rybozy tworząc pierścień ośmioczłonowy. Tego typu zabezpieczenie można usunąć selektywnie stosując jony fluorkowe, jest ono również nietrwałe w warunkach kwasowych.

3) Aceton wykorzystuje się do zabezpieczania dioli wicynalnych, w reakcji katalizowanej przez np. kwas tosylowy.

4) Wiązania estrowe rozszczepia się w warunkach zasadowych.

PUNKTACJA: wszystkie zadania po 12 pkt., łącznie 60 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 270 minut



ETAP III

08.04.2006

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. W wyniku reakcji utleniania część Ag przekształciła się w AgCl. Przyrost masy odpowiada masie przyłączonych jonów Cl^- . $10,6 \text{ mg Cl}^- / 35,45 \text{ mg/milimol}$ to $0,30$ milimola (i jednocześnie $0,30$ milimola powstałego AgCl). W reakcji utleniania ubyło tyle samo milimoli metalicznego Ag, czyli $0,30 \cdot 107,87 = 32,3 \text{ mg Ag}$. Pozostało więc $1000 - 32,3 = 967,7 \text{ mg Ag}$. (Masa AgCl wynosi: $1000 \text{ mg} + 10,6 \text{ mg} - 967,7 \text{ mg} = 42,9 \text{ mg}$.)
- b. $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{e}^-$; równanie Nernsta: $E = E^0 + RT/F \ln (1/[\text{Cl}^-])$ lub $E = E^0 + 0,059 \log (1/[\text{Cl}^-])$, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- c.1. Dla równowagi rozpuszczania osadu: $K_{\text{so}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, stąd $[\text{Ag}^+] = K_{\text{so}}(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-]$. Po podstawieniu $[\text{Ag}^+] = 1,6 \cdot 10^{-10}/3 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$.
- c.2. Ponieważ objętość roztworu wewnętrznego wynosi 1 cm^3 , do roztworu tego uwolniło się $5,3 \cdot 10^{-11}$ milimola jonów Ag^+ . Oznacza to, że masa rozpuszczonego AgCl wynosi $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ milimola} \cdot (107,87 + 35,45 \text{ mg/milimol}) = 7,6 \cdot 10^{-9} \text{ mg}$. Procent rozpuszczonego AgCl to $7,6 \cdot 10^{-9} \text{ mg} \cdot 100\%/42,9 \text{ mg} = 2 \cdot 10^{-8} \%$. Efekt rozpuszczania AgCl jest nieznaczny w tych warunkach.
- d.1.(I) Po wprowadzeniu FeCl_3 następuje utlenienie Ag do AgCl (potencjał standardowy układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jest wyższy niż dla układu AgCl/Ag):
- d.2.(I) $\text{Ag} + \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{AgCl} + \text{Fe}^{2+}$.
- d.3.(I) Wytworzyło się $0,05$ milimola AgCl. W roztworze nastąpiła zmiana stężenia jonów Cl^- , wprowadzono $0,15$ milimola jonów Cl^- wraz z FeCl_3 , w reakcji redoks zużyło się $0,05$ milimola, w rezultacie przybyło $0,10$ milimola. Nowe stężenie Cl^- w roztworze wewnętrznym to $3,1 \text{ mol/dm}^3$. Oznaczając stężenie jonów Cl^- na początku i po dodatku reagenta odpowiednio jako $[\text{Cl}^-]_{\text{pocz}}$ i $[\text{Cl}^-]_{\text{końc}}$, obliczamy zmianę potencjału elektrody:
 $\Delta E = 0,059 \log ([\text{Cl}^-]_{\text{pocz}}/[\text{Cl}^-]_{\text{końc}}) = 0,059 \log (3/3,1) = -0,0008 \text{ V} (-0,8 \text{ mV})$.
- d.1.(II) Po wprowadzeniu KI nastąpi wytrącenie trudniej rozpuszczalnego osadu AgI.
- d.2.(II) $\text{AgCl} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{Cl}^-$.
- d.3.(II) Ponieważ wprowadzono niedomiar jonów I^- ($0,05$ milimola I^- w stosunku do $0,30$ milimola AgCl), nie cały osad AgCl ulegnie rozpuszczeniu, uwolni się natomiast $0,05$ milimola jonów Cl^- . Nowe stężenie jonów Cl^- w roztworze wewnętrznym to $3,05 \text{ mol/dm}^3$. Zmiana potencjału elektrody wyniesie:
 $\Delta E = 0,059 \log ([\text{Cl}^-]_{\text{pocz}}/[\text{Cl}^-]_{\text{końc}}) = 0,059 \log (3/3,05) = -0,0004 \text{ V} (-0,4 \text{ mV})$.
- d.4.(I) i (II) W obu przypadkach zmiany potencjału są mniejsze od 1 mV , co potwierdza przydatność chlorosrebrzej elektrody odniesienia.

- e.1.** W wyniku elektrochemicznej redukcji przebiegnie reakcja: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, prowadząca do wzrostu stężenia jonów Cl^- w roztworze wewnętrznym, a po dłuższej polaryzacji – do całkowitego usunięcia AgCl .
- e.2.** Obliczamy stężenie jonów Cl^- odpowiadające wartości potencjału niższej o 1 mV w stosunku do wartości początkowej, $\Delta E = -1$ mV. Nowe stężenie jonów Cl^- można obliczyć z równania: $\Delta E = 0,059 \log(3 / [\text{Cl}^-]_{\text{końc}}) = -0,001$ V. Po przekształceniu, $[\text{Cl}^-]_{\text{końc}} = 3,12$ mol/dm³. Oznacza to, że do roztworu wewnętrznego można wprowadzić dodatkowo 0,12 milimola jonów Cl^- . Ładunek elektryczny, q , odpowiadający tej ilości wytworzonych jonów Cl^- to:
 $q = 0,00012 \cdot F = 0,00012$ mola $\cdot 96484$ C/mol = 11,6 C.
 Czas potrzebny na przeniesienie takiego ładunku to $11,6 \text{ C} / 0,001 \text{ A} = 3,2$ godz.

Punktacja:

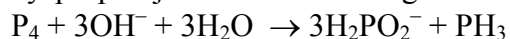
a. Za obliczenie masy pozostałego srebra	0,5 pkt.
b. Za napisanie równania reakcji półokwowej Za zapisanie równania Nernsta	0,5 pkt. 1,0 pkt.
c.1. Za obliczenie stężenia jonów Ag^+ w roztworze wewnętrznym	1,0 pkt.
c.2. Za obliczenie procentowego ubytku srebra Za podanie komentarza dotyczącego istotności efektu rozpuszczania	1,0 pkt. 0,5 pkt.
d.1.(I) Za opisanie procesu chemicznego zachodzącego po dodaniu FeCl_3	0,5 pkt.
d.2.(I) Za napisanie równania reakcji	0,5 pkt.
d.3.(I) Za obliczenie zmiany potencjału (w tym obliczenie nowego stężenia jonów Cl^- 0,5 pkt.)	1,0 pkt.
d.1.(II) Za opisanie procesu chemicznego zachodzącego po dodaniu KI	0,5 pkt.
d.2.(II) Za napisanie równania reakcji	0,5 pkt.
d.3.(II) Za obliczenie zmiany potencjału (w tym obliczenie nowego stężenia jonów Cl^- 0,5 pkt.)	1,0 pkt.
d.4. Za podanie komentarza dotyczącego przydatności elektrody	0,5 pkt.
e.1. Za napisanie równania reakcji półokwowej zachodzącej w czasie przepływu prądu	0,5 pkt.
e.2. Za obliczenie czasu elektrolizy (w tym: za wskazanie na wzrost stężenia jonów Cl^- 0,5 pkt, za obliczenie maksymalnego stężenia jonów Cl^- jako przyczyny zmiany potencjału 1 pkt, za obliczenie wartości ładunku 0,5 pkt.)	2,5 pkt.

RAZEM

12,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Roztworzenie P_4 w alkaliach (podobnie jak Cl_2 lub S_8) zachodzi na drodze reakcji dysproporcjonowania red-ox zgodnie z równaniem jonowym:



Jeden z możliwych sposobów rozumowania i obliczeń, pozwalający na wskazanie takiego przebiegu reakcji został podany poniżej.

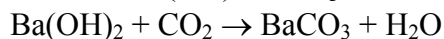
a. Masa molowa $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wynosi $315,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i w reakcji użyto:

$$n_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}} = 12,00 \text{ g} / 315,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,03804 \text{ mola Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Odpowiednio, ilość fosforu wynosiła:

$$n_{\text{P}} = m_{\text{P}} / M_{\text{P}} = 3,00 \text{ g} / 30,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0969 \text{ mola.}$$

Nadmiar $\text{Ba}(\text{OH})_2$ usunięto w reakcji z CO_2 , zachodzącej wg równania:



Wydzielony osad BaCO_3 w ilości:

$$n_{\text{BaCO}_3} = m_{\text{BaCO}_3} / M_{\text{BaCO}_3} = 0,339 \text{ g} / 197,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,00172 \text{ mola wskazuje, że w roztworze pozostało: } 0,03804 - 0,00172 = 0,03632 \text{ mola jonów Ba}^{2+}.$$

Wydzielająca się w reakcji fosfina PH_3 w ilości

$$n_{\text{PH}_3} = m_{\text{PH}_3} / M_{\text{PH}_3} = 0,82 \text{ g} / 33,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0241 \text{ mola,}$$

została, jako silny reduktor pochłonięta w roztworze KMnO_4 w wyniku reakcji utlenienia.

W roztworze pozostało więc około $0,0969 - 0,0241 = 0,0728$ mola fosforu. Ponieważ reakcja roztwarzania fosforu jest reakcją dysproporcjonowania redoks to na podstawie ilości moli fosforu zredukowanego do PH_3 (formalny stopień utlenienia fosforu –III) można oszacować stopień utlenienia fosforu pozostałego w roztworze:

$$Ox_{\text{P}} = \frac{n_{\text{PH}_3} \cdot 3}{n_{\text{P}}} = \frac{0,0241 \cdot 3}{0,0728} = 0,993 \approx 1$$

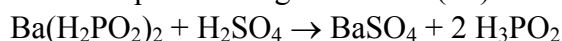
Czyli produktem reakcji jest sól barowa kwasu fosforowego(I) (kwasu podfosforowego) H_3PO_2 .

Ponieważ stosunek molowy P do Ba w produktach wynosi:

$$0,0728 : 0,03633 \approx 2 : 1$$

należy przyjąć, że anion ma ładunek –1, a stechiometria soli odpowiada wzorowi $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

W reakcji 2,000 g krystalicznej soli z kwasem siarkowym następuje wytrącenie trudnorozpuszczalnego siarczanu(VI) baru zgodnie z równaniem:



Związek **B** ma jest kwasem fosforowym(I) (podfosforawym) o wzorze H_3PO_2 .

Ilość wytrąconego BaSO_4 w przeliczeniu na mole wynosi

$$n_{\text{BaSO}_4} = m_{\text{BaSO}_4} / M_{\text{BaSO}_4} = 1,636 \text{ g} / 233,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,00701 \text{ mola.}$$

Procentowy ubytek masy soli w trakcie suszenia ($\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$) wskazuje, że krystalizuje sól uwodniona a sól bezwodna ma masę w przeliczeniu na 1 mol baru równą:

$$M = m \left(\frac{100\% - \Delta_{\text{H}_2\text{O}}}{100\%} \right) / n_{\text{BaSO}_4} = 2,000 \cdot 0,937 / 0,00701 = 267,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

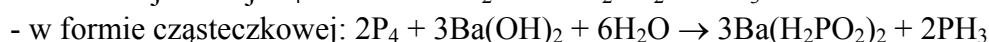
co potwierdza wcześniejsze wnioski, gdyż masa molowa $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ wynosi $267,30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Jednocześnie, na podstawie ubytku masy soli barowej podczas suszenia można obliczyć, że zawiera ona

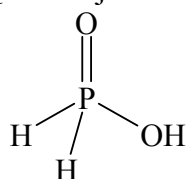
$$\frac{\Delta_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(100 - \Delta_{\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2}} = \frac{6,3 / 18,02}{93,7 / 267,30} \approx 1 \text{ mol H}_2\text{O na 1 mol Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2,$$

czyli krystaliczny związek **A** ma następujący wzór sumaryczny: $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

b. Reakcja dysproporcjonowania redoks zachodzi zgodnie z poniższymi równaniami:



- c. Kwas H_3PO_2 jest kwasem jednoprotanowym a jedyną solą jaką tworzy z barem jest $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Świadczy to o tym, że dwa atomy wodoru są trwale związane bezpośrednio z fosforem, a wzór strukturalny cząsteczki jest następujący:



- d. Na 1 mol miedzi w związku **C** przypada jedynie

$$\frac{100 - 98,44}{98,44/M_{\text{Cu}}} = \frac{1,56}{1,549} = 1,007 \text{ g pozostałych pierwiastków. Ilość ta odpowiada w}$$

przybliżeniu masie molowej wodoru.

Taka zawartość miedzi w związku **C** oraz jego struktura (izotypowy z ZnS) i właściwości uwodorniające wskazują, że jest to związek z wodorem o stechiometrii 1:1. Związkiem **C** jest wodorek miedzi(I) CuH .

Punktacja:

- | | | |
|----|---|----------|
| a. | Za ustalenie wzorów związków A i B
(w tym za ustalenie wzoru związku B 1 pkt.) | 5,0 pkt. |
| b. | Za napisanie równania reakcji dysproporcjonowania fosforu | 2,0 pkt. |
| c. | Za narysowanie wzoru strukturalnego kwasu B | 3,0 pkt. |
| d. | Za podanie wzoru związku C | 2,0 pkt. |

RAZEM:

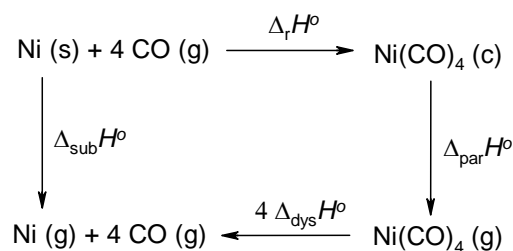
12,0 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.1. Równanie reakcji: $\text{Ni} + 4 \text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$

$$\text{Obliczenie entalpii: } \Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4) - 4 \Delta_{\text{tw}} H^\circ(\text{CO}) = -600 - 4 \cdot (-110) = -160 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- a.2. Pojęcie entalpii dysocjacji wiązania ma sens w sytuacji, gdy wszystkie reagenty znajdują się w fazie gazowej. W celu obliczenia entalpii dysocjacji wiązania nikiel-węgiel należy więc sporządzić następujący cykl termochemiczny:



$$\text{Obliczenie entalpii: } 4 \Delta_{\text{dys}} H^\circ = -\Delta_{\text{par}} H^\circ - \Delta_r H^\circ + \Delta_{\text{sub}} H^\circ = -29 + 160 + 457 = 588 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{dys}} H^\circ = 147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b.1. Po wprowadzeniu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ w układzie ustala się równowaga ciecż–para. W wyniku rozkładu tego związku powstaje CO, co powoduje wzrost ciśnienia. Wydajność pirolizy można określić poprzez wyrażenie:

$$\eta = p(\text{CO})/p_{\max}(\text{CO})$$

(I). Jeśli w układzie występuje ciekły karbonylek, to ciśnienie cząstkowe $p(\text{CO})$ jest różnicą ciśnienia całkowitego i prężności pary nasyconej $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

$$p(\text{CO}) = p_{\text{całk}} - p_0$$

$$\eta_1 = (p_{\text{całk}} - p_0)/p_{\max}(\text{CO})$$

(II). Jeżeli w układzie nie ma już ciekłego karbonylku, to ciśnienie cząstkowe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zmienia się. Różnica ciśnień ($p_{\max} - p_{\text{całk}}$) jest proporcjonalna do ilości nierozłożonego $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ponieważ zmiana liczby moli reagentów gazowych w trakcie reakcji wynosi $\Delta n = +3$, to:

$$p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = (p_{\max} - p_{\text{całk}})/3$$

Stąd dostajemy:

$$p(\text{CO}) = p_{\text{całk}} - p(\text{Ni}(\text{CO})_4) = 4/3 p_{\text{całk}} - 1/3 p_{\max}$$

oraz:

$$\eta_2 = 4/3 p_{\text{całk}} / p_{\max}(\text{CO}) - 1/3$$

b.2. W celu obliczenia zakresów ciśnień należy wyznaczyć współrzędne punktu przecięcia prostych $\eta_1(p_{\text{całk}})$ i $\eta_2(p_{\text{całk}})$:

$$(p_{\text{całk}} - p_0)/p_{\max}(\text{CO}) = 4/3 p_{\text{całk}}/p_{\max}(\text{CO}) - 1/3$$

$$p_{\text{całk}} - p_0 = 4/3 p_{\text{całk}} - 1/3 p_{\max}(\text{CO})$$

$$-p_0 = 1/3 p_{\text{całk}} - 1/3 p_{\max}(\text{CO})$$

$$p_{\text{całk}} = p_{\max}(\text{CO}) - 3p_0$$

W wyniku reakcji może powstać maksymalnie $n_{\text{CO}} = 4 \cdot 1,71/170,73 = 0,040$ mol CO, co odpowiada ciśnieniu:

$$p_{\max}(\text{CO}) = 0,04 \cdot 8,314 \cdot 273,15/0,00025 = 3633 \text{ hPa}$$

Po podstawieniu dostajemy:

$$p_{\text{całk}} = 3633 - 3 \cdot 178 = 3099 \text{ hPa}$$

Współrzędne punktu przecięcia prostych $\eta_1(p_{\text{całk}})$ i $\eta_2(p_{\text{całk}})$ wynoszą więc:

$$\eta = 0,80 \text{ i } p_{\text{całk}} = 3099 \text{ hPa.}$$

b.3. Pierwsza zależność jest prawdziwa dla $p_{\text{całk}}/\text{hPa} \in \langle 178, 3099 \rangle$ i $0 \leq \eta \leq 0,80$, natomiast druga dla $p_{\text{całk}}/\text{hPa} \in \langle 3099, 3633 \rangle$ i $0,8 \leq \eta \leq 1$.

Punktacja:

- | | |
|--|---|
| a.1. Za obliczenie entalpii reakcji | 1,0 pkt. |
| a.2. Za narysowanie cyklu termochemicznego | 2,0 pkt. |
| Za obliczenie entalpii dysocjacji wiązania nikiel–węgiel | 1,0 pkt. |
| b.1. Za zdefiniowanie wydajności reakcji | 1,0 pkt. |
| b.2. Za podanie właściwych zależności $\eta(p_{\text{całk}})$ | $2 \times 2,0 \text{ pkt} = 4,0 \text{ pkt.}$ |
| b.3. Za podanie zakresów stosowalności zależności $\eta(p_{\text{całk}})$ | $2 \times 1,5 \text{ pkt} = 3,0 \text{ pkt.}$ |

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.1. Ustalamy wzór empiryczny benorylatu:

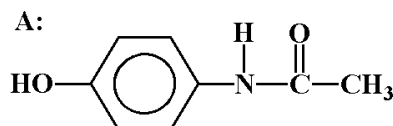
$$65,17 / 12 : 4,83 / 1 : 4,47 / 14 : 25,53 / 16 = 5,43 : 4,83 : 0,32 : 1,6 = 16,97 : 15 : 1 : 5 \cong 17:15:1:5. \text{ Otrzymujemy: } C_{17}H_{15}NO_5.$$

a.2. Analiza widm związku **A**. W widmie 1H NMR obserwujemy cztery grupy sygnałów. Sygnały w zakresie $\delta = 6,5 - 7,5$ ppm są charakterystyczne dla układu aromatycznego dipodstawionego w pozycjach 1,4. Przesunięcie i intensywność względna 3 sygnału przy ok. 2 ppm wskazuje na grupę metylową w grupie acetylowej (grupa metylowa związana bezpośrednio z pierścieniem daje przesunięcie ok. 2,3 ppm). Z uwagi na wymienialność protonów (na deuter) w zakresie 9 -10 ppm, odrzucamy obecność grupy aldehydowej, natomiast możemy przyjąć obecność grupy fenolowej. Drugi sygnał, który zanika po dodaniu D_2O do próbki analizowanej substancji może pochodzić od protonu amidowego w anilidzie (silne odsłanianie tego protonu świadczy, że znajduje się on w bliskości pierścienia aromatycznego i innej grupy ściągającej elektrony, w tym przypadku grupy karbonylowej z reszty acetylowej). W widmie w podczerwieni widać pasma w zakresie $1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$, co potwierdza obecność wiązania amidowego oraz dość intensywne pasmo powyżej 3000 cm^{-1} , świadczące o obecności wiązań wodór - heteroatom, w szczególności wiązania OH.

Stwierdzamy więc, że związek **A** to 4-hydroksyacetanilid. Izomeryczną strukturę octanu *p*-aminofenolu możemy wykluczyć, gdyż w takim przypadku w widmie 1H NMR obserwowalibyśmy tylko jeden zanikający po dodaniu D_2O sygnał w wyższym polu (o mniejszej wartości δ) o intensywności względnej 2. Ponadto w widmie IR w zakresie $1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$ pojawiłoby się intensywne pasmo estrowej grupy karbonylowej, a nie byłoby pasm amidowych. Podobne rozumowanie pozwala na wykluczenie również innych izomerów, np. *p*-aminobenzoesanu metylu i kwasu *p*-(*N*-metyloamino)-benzoesowego.

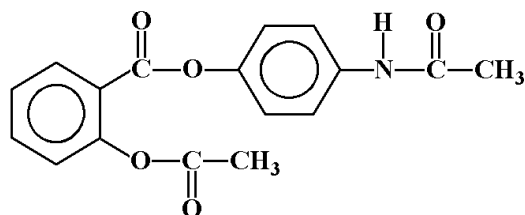
Związek **B** to produkt częściowej redukcji nitrobenzenu w środowisku obojętnym czyli fenylohydroksyloamina, która pod działaniem kwasu łatwo przegrupowuje się do *p*-aminofenolu (związek **C**). Przejście **C** \rightarrow **A** to reakcja acetylowania grupy aminowej w odpowiednich warunkach.

Związek **A** jako fenol o wzorze sumarycznym $C_8H_9NO_2$ może tworzyć z kwasem salicylowym ester fenyłowy. Ester ten miałby wzór sumaryczny: $C_{15}H_{13}NO_4$. W porównaniu z wzorem empirycznym (który jest jednocześnie wzorem sumarycznym) benorylatu widzimy, że różnią się one resztą acetylową, a więc wzory strukturalne szukanych związków są następujące:

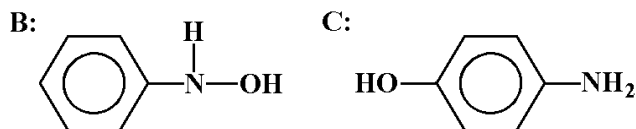


a.3.

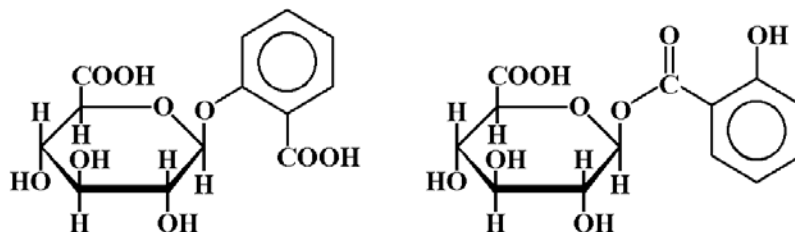
Benorylat:



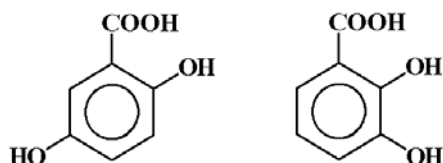
a.4.



b.1.



b.2.



Uzasadnienie wyboru kwasów 2,5- i 2,3-dihydroksybenzoesowych należy oprzeć na teorii orientacji. Grupa OH kieruje następne grupy w reakcji podstawienia elektrofilowego w pozycje *orto* i *para*, podczas gdy grupa karboksylowa w pozycje *meta*. W pozycjach 3 i 5 obserwujemy więc zgodny wpływ kierujący obu podstawników.

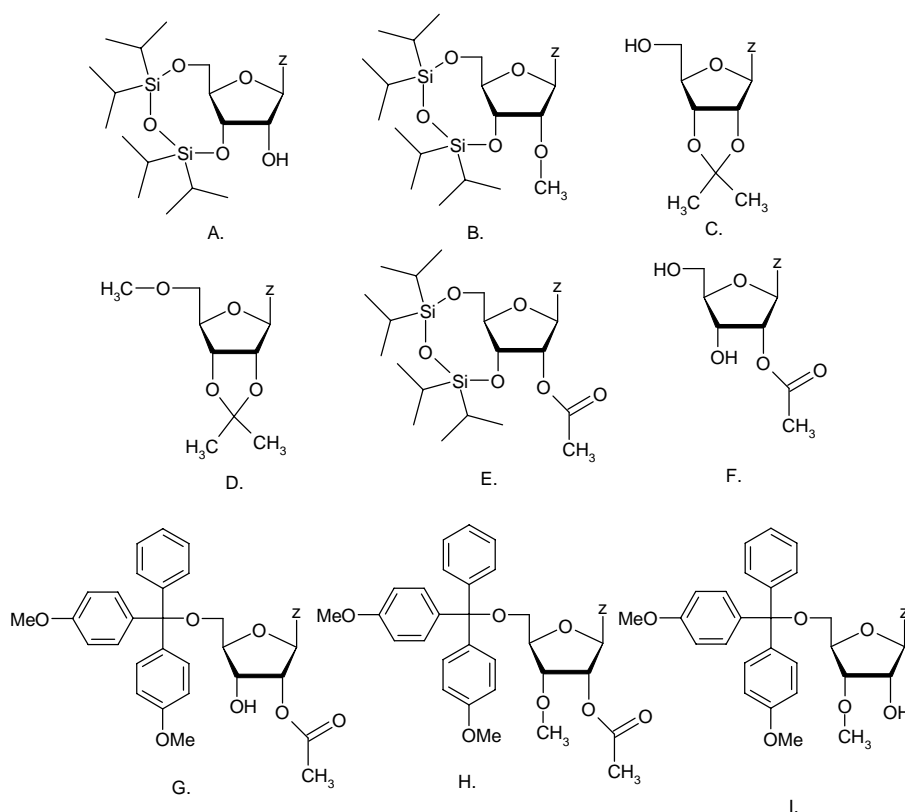
Punktacja:

- a.1. Za wyprowadzenie wzoru empirycznego benorylatu 1,0 pkt.
- a.2. Za poprawny wzór strukturalny związku A 1,0 pkt.
Za uzasadnienie wyprowadzonej struktury związku A 2,0 pkt.
- a.3. Za poprawny wzór strukturalny benorylatu 1,0 pkt.
- a.4. Za poprawny wzór strukturalny związku B 1,0 pkt.
Za poprawny wzór strukturalny związku C 1,0 pkt.
- b.1. Za poprawne wzory strukturalne glikozydów kwasu D-glukuronowego $2 \times 1,0 = 2,0$ pkt.
- b.2. Za poprawne wzory strukturalne dwu kwasów dihydroksybenzoesowych $2 \times 1,0 = 2,0$ pkt.

Rozwiązanie zadania 5

a.1. Dobór reagentów: 1.-VII, 2.-V, 3.-VIII, 4.-I, 5.- VI, 6.- IV, 7. - II, 8. - III;

a.2. Wzory związków:



b. Korzystamy z prawa Lamberta-Beera: $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ aby wyznaczyć stężenie jonów dimetoksytrytylowych uwolnionych w ostatnim etapie syntezy, a następnie obliczamy liczbę ich moli, która jest równa liczbie moli produktu. Należy wziąć pod uwagę, że roztwór z kolby miarowej został rozcieńczony 500-krotnie i w takiej postaci użyty do wyznaczenia absorbancji.

R - rozcieńczenie

$$C_M = n / (V \cdot R) \text{ stąd } n = C_M \cdot V \cdot R$$

podstawiając $C = A / (\epsilon \cdot l)$ otrzymujemy

$$n = A \cdot V \cdot R / (\epsilon \cdot l)$$

$$n = 0,375 \cdot 0,2 \text{ dm}^3 \cdot 500 / (76000 [\text{dm}^3/\text{cm} \cdot \text{mol}] \cdot 1 \text{ cm}) = 4,93 \cdot 10^{-4} \text{ mola}$$

$$W \text{ (wydajność)} = n_{\text{produktu}} \cdot 100\% / n_{\text{substratu}} = 4,93 \cdot 10^{-4} \text{ mola} \cdot 100\% / 0,001 \text{ mola} = 49,3\%$$

Punktacja:

a.1. Za dobranie w pary reagentów I-VIII z numerami 1-8

$8 \times 0,5 \text{ pkt} = 4,0 \text{ pkt.}$

a.2. Za narysowanie wzorów strukturalnych związków A-I po 0,5 pkt.

i dodatkowo 0,5 pkt jeśli wszystkie narysowano poprawnie: $9 \times 0,5 \text{ pkt} + 0,5 \text{ pkt} = 5,0 \text{ pkt}$.

b. Za obliczenie wydajności 3'O-metylonukleozydu 3,0 pkt.

RAZEM:

12,0 pkt.