



ETAP II

26.01.2007

Zadania teoretyczne

ZADANIE I

Błąd miareczkowania

Wygodnym sposobem oznaczania zawartości zasad w próbkach roztworów jest miareczkowanie za pomocą roztworu mocnego kwasu o dokładnie znanym stężeniu. Dodając z biurety odmierzone porcje roztworu kwasu obserwuje się barwę wskaźnika kwasowo-zasadowego dodanego wcześniej do próbki. Na podstawie objętości dodanego roztworu kwasu, potrzebnej do wywołania zmiany barwy wskaźnika, można obliczyć zawartość zasady w próbce.

Gdy ilość wprowadzonego kwasu jest dokładnie równoważna ilości zasady, mówimy o osiągnięciu *punktu równoważności* miareczkowania. Jednak zmiana barwy wskaźnika (*punkt końcowy* miareczkowania), może wystąpić wtedy, gdy ilości zasady i dodanego kwasu nie są w pełni równoważne. Należy oczywiście dążyć do tego, aby punkt końcowy był możliwie blisko punktu równoważności.

Przygotowano cztery próbki o objętości $50,00 \text{ cm}^3$ każda, gdzie dwie zawierały po 4,000 milimole NaOH, natomiast dwie pozostałe po 4,000 milimole NH_3 . Każdą z tych próbek miareczkowano roztworem HCl o stężeniu $0,1000 \text{ mol/dm}^3$. Do jednej próbki roztworu NaOH i jednej próbki roztworu NH_3 dodano wcześniej po trzy krople roztworu czerwieni metylowej, a do pozostałych dwóch próbek po trzy krople roztworu fenoloftaleiny.

Zmiana barwy czerwieni metylowej występuje w zakresie pH od 4,2 (barwa czerwona) do 6,3 (barwa żółta), a fenoloftaleiny w zakresie od 8,3 (bezbarwna) do 10,0 (fioletoworóżowa). Dla potrzeb obliczeń przyjmij, że najbardziej wyraźna zmiana barwy czerwieni metylowej pojawia się przy $\text{pH} = 5,3$, natomiast dla fenoloftaleiny wyraźne odbarwienie następuje przy $\text{pH} = 8,3$.

Polecenia:

- Oblicz objętość roztworu HCl, jaką należy dodać, aby liczba moli wprowadzonego kwasu była dokładnie równa liczbie moli zasady obecnej początkowo w próbce (punkt równoważności).
- Z dokładnością do 0,1 wyznacz wartość pH roztworu dla zmiareczkowanych próbek NaOH i NH_3 w punkcie równoważności.
- Dla obu wskaźników i obu zasad oblicz, ile milimoli zasady pozostanie w roztworze niezobojętnione w punkcie końcowym lub ile milimoli kwasu wprowadzono w nadmiarze (w stosunku do stechiometrii reakcji) dla osiągnięcia punktu końcowego. *Jeżeli różnica między punktem równoważności i punktem końcowym nie przekracza $0,5 \text{ cm}^3$ można przyjąć w obliczeniach, że objętość roztworu w punkcie końcowym jest taka jak w punkcie równoważności.*

- d. Dla czterech rozpatrywanych wyżej kombinacji zasad i wskaźników oblicz, jaka objętość roztworu HCl odpowiada wprowadzonemu nadmiarowi HCl lub, jaka objętość kwasu jest jeszcze potrzebna do zobojętnienia nadmiaru zasady występującego w punkcie końcowym. Tak wyznaczona objętość określa tzw. *bezwzględny błąd miareczkowania* (dodatni w pierwszym przypadku lub ujemny - w drugim). Przerysuj do swego arkusza poniższą tabelę i wpisz do niej obliczone wartości błędu miareczkowania.

	Miareczkowanie NaOH	Miareczkowanie NH ₃
Fenoloftaleina		
Czerwień metylowa		

- e. Oceń przydatność czerwieni metylowej i fenoloftaleiny przy oznaczaniu NaOH i NH₃, przyjmując, że dopuszczalny błąd związany z użyciem wskaźnika nie może przekraczać $\pm 0,02 \text{ cm}^3$.

Stała dysocjacji NH₄⁺: $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

ZADANIE 2

Związki azotu

W wyniku reakcji spalania amoniaku w tlenie zachodzącej w temperaturze około 800°C w obecności katalizatora platynowo-rodowego powstaje związek **A**, który w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem.

W dwóch naczyniach sporządzono dwie różne mieszaniny związku **A** z gazowym tlenem. W naczyniu I zmieszano 560 cm³ gazu **A** z 280 cm³ tlenu, a w naczyniu II, 560 cm³ **A** z 140 cm³ tlenu. W obu naczyniach zaobserwowano w temperaturze pokojowej powstawanie brunatnego produktu gazowego.

Po zakończeniu reakcji do obu naczyń wprowadzono po 60 cm³ roztworu KOH o stężeniu 0,5 mol/dm³ i tak długo wytrząsano, aż wszystkie gazy całkowicie przereagowały (nie stwierdzono powstania nowych produktów gazowych).

Uzyskane w ten sposób roztwory zobojętniono rozcieńczonym kwasem azotowym(V) a następnie zateżono i ostrożnie odparowano do sucha. Obie otrzymane stałe mieszaniny (I i II) składały się z KNO₃ oraz bezwodnej soli **B**.

Lekko zakwaszony roztwór soli **B** odbarwia roztwór KMnO₄ i reaguje z roztworem KI.

Polecenia:

- a. Podaj wzór związku **A** i równanie reakcji jego otrzymywania.
- b. Podaj równanie reakcji spalania amoniaku bez obecności katalizatora.
- c. Podaj równanie reakcji związku **A** z tlenem.
- d. Podaj równania reakcji zachodzących w roztworze KOH, w naczyniach I i II, podkreśl wzór soli **B** i podaj jej zawartość w obu roztworach (w molach). Przyjmij, że objętość molowa wszystkich użytych gazów w warunkach reakcji wynosi 22,4 dm³/mol.
- e. Oblicz zawartość KNO₃ oraz soli **B** (w ułamkach molowych) w każdej z otrzymanych stałych mieszanin (I i II).

- f. Naskicuj przestrzenne rozmieszczenie atomów w anionie soli **B** i opisz krótko jego budowę podając przybliżoną wartość kąta (kątown) pomiędzy występującymi w nim wiązaniami.
- g. Podaj w formie jonowej równania reakcji soli **B** z KMnO_4 oraz z KI .

ZADANIE 3

Model adsorpcji Langmuir'a

Adsorpcję pewnego węglowodoru **A** na powierzchni tlenku glinu można opisać równaniem izotermi Langmuir'a.

Model adsorpcji Langmuir'a zakłada występowanie na powierzchni adsorbenta tzw. miejsc aktywnych, o które mogą konkurować cząsteczki różnych, zdolnych do adsorpcji substancji. W najprostszym ujęciu przyjmujemy, że są one równocenne i każde z nich może wiązać odwracalnie tylko jedną cząsteczkę adsorbentu. Oznacza to, że na powierzchni po wysyceniu wszystkich miejsc aktywnych może powstać maksymalnie tzw. monowarstwa (warstwa jednocząsteczkowa) adsorbentu. Model Langmuir'a nie przewiduje zatem adsorpcji wielowarstwowej. Stan równowagi adsorpcji węglowodoru **A** opisuje równanie analogiczne do równania prostej reakcji odwracalnej:



ze stałą równowagi K_A (zależną od temperatury):

$$K_A = [\text{AS}] / (p_A \cdot [\text{S}])$$

gdzie: $[\text{AS}]$ – stężenie cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (pomiar powierzchni adsorbenta bywa kłopotliwy, więc dogodniej jest wyrażać tę wielkość w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbenta)

p_A – ciśnienie równowagowe adsorbentu,

$[\text{S}]$ – stężenie wolnych (niezajętych) miejsc aktywnych, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Należy zauważyć, że $[\text{AS}]/[\text{S}] = \theta_A / (1 - \theta_A)$, gdzie symbol θ_A oznacza stopień pokrycia powierzchni przez substancję **A**. Dalsze przekształcenia prowadzą do równania izotermi Langmuir'a:

$$\theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Poniżej podano kilka wartości ciśnień i odpowiadających im równowagowych stężeń węglowodoru **A** zaadsorbowanego na Al_2O_3 , w temperaturze $T = 453 \text{ K}$.

P_A / hPa	$[\text{AS}] / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
12,5	0,010
50	0,025
200	0,040

Polecenia:

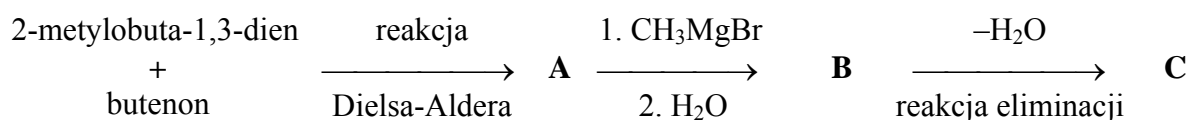
- a. Oblicz pojemność monowarstwy a_m , czyli maksymalne stężenie (w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) zaadsorbowanej substancji oraz wartość stałej równowagi adsorpcji K_A (hPa^{-1}).

- b.** Oblicz, wartość ciśnienia węglowodoru A (p_x), powyżej której stopień pokrycia zaadsorbowaną substancją praktycznie już nie rośnie ($\theta \geq 0,99$).
- c.** Rozważ sytuację, gdy w badanym układzie będzie występował dodatkowo węglowódór **B**, który także ulega adsorpcji na Al_2O_3 zgodnie z modelem Langmuir'a:
- c1.** podaj wyrażenia na stałe równowagi adsorpcji K_A i K_B ;
- c2.** wyprowadź wyrażenie na stopień pokrycia θ_A jako funkcję K_A, K_B, p_A, p_B ;
- c3.** oblicz stężenie zaadsorbowanego węglowodoru **A** [AS] (w $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) odpowiadające ciśnieniu cząstkowemu $p_A = 200 \text{ hPa}$, jeżeli $p_B = 300 \text{ hPa}$; stała adsorpcji $K_B = 0,01 \text{ hPa}^{-1}$.

ZADANIE 4

Synteza związków naturalnych

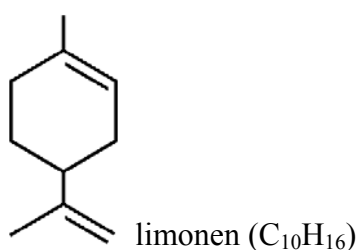
A. Przeprowadzono następujący ciąg reakcji:



Całkowita wydajność otrzymywania związku **C** była niewielka z powodu reakcji konkurencyjnych w poszczególnych etapach syntezy.

W reakcji Dielsa-Aldera głównym produktem był związek **A**, który tworzył się jako para enancjomerów, a w ok. 20 % powstawał izomeryczny związek **A'** (również w postaci mieszaniny enancjomerów).

W etapie **B** \rightarrow **C** obok związku **C** tworzył się w mniejszej ilości jego izomer **C'** jako mieszanina enancjomerów. Jeden z enancjomerów związku **C'** to limonen, substancja występująca w skórkach owoców cytrusowych, o następującym wzorze (szkieletowym, bez uwzględnienia konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla):

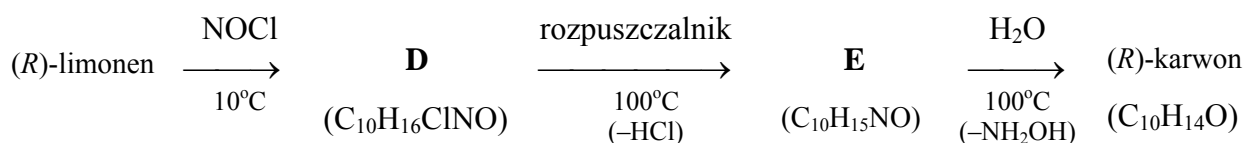


Naturalny limonen jest enancjomerem *R*.

Polecenia:

- a1.** Podaj wzory strukturalne związków **A**, **A'**, **B** i **C** bez uwzględniania konfiguracji na asymetrycznych atomach węgla;
- a2.** Narysuj wzór strukturalny (*R*)-limonenu z uwzględnieniem konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla (zastosuj wzór perspektywiczny dla zaznaczenia tej konfiguracji).

B. Z (*R*)-limonenu można otrzymać inny związek naturalny: (*R*)-karwon, identyczny z karwonem występującym w olejku miętowym. Możliwy schemat reakcji podany jest poniżej:



W trakcie przemian: (*R*)-limonen → **D** → **E** → (*R*)-karwon, nie następują żadne zmiany strukturalne w najbliższym otoczeniu asymetrycznego atomu węgla.

W warunkach reakcji (*R*)-limonenu z NOCl (chlorek nitrozyłu) tworzą się jony nitrozonowe (NO⁺), a produkt **D** powstaje zgodnie z regułą Markownikowa (*reguła Markownikowa dotyczy nie tylko reagentów zawierających w cząsteczce atom wodoru*).

Przejęcie **D** → **E** jest reakcją eliminacji z jednoczesnym przegrupowaniem (tautomerycznym), przy czym w obu związkach występuje wiązanie azot-tlen: w związku **D** – podwójne, a w związku **E** – pojedyncze.

W widmie w podczerwieni związku **E** występuje między innymi pasmo absorpcji w zakresie 3150-3300 cm⁻¹, natomiast w (*R*)-karwonie pasma w tym zakresie nie obserwuje się, a pojawia się silne pasmo przy 1690 cm⁻¹.

Związek **E** można uzyskać z (*R*)-karwonu w reakcji odwrotnej do podanej na schemacie, tzn. (*R*)-karwon w odpowiednich warunkach reaguje z hydroksyloaminą (NH₂OH) dając krystaliczny produkt **E** (oksym).

Polecenia:

b1. Podaj wzory strukturalne związków **D** i **E**.

b2. Narysuj wzór strukturalny (*R*)-karwonu, przedstawiając perspektywicznie otoczenie asymetrycznego atomu węgla.

ZADANIE 5

Analiza pewnego peptydu

Z materiału naturalnego wyizolowano nieznaną związek, mający charakter peptydowy – związek ten dawał pozytywny wynik testu z ninhydriną. Metodą spektrometrii mas określono, że masa związku wynosiła M₁ = 534 g/mol, a po przeprowadzeniu jego całkowitej hydrolizy stwierdzono, że jest to pentapeptyd. W celu określenia sekwencji tego peptydu, poddano go działaniu:

- trypsyny, otrzymując fragmenty o masach: M₂ = 463 g/mol i M₃ = 89 g/mol;
- chymotrypsyny, otrzymując fragmenty o masach: M₄ = 335 g/mol i M₅ = 217 g/mol.

Oznaczono też aminokwas N-końcowy, przeprowadzając reakcję peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzenem a następnie produkt poddano hydrolizie. Otrzymano pochodną, której masa wynosiła M₆ = 241 g/mol.

Po przeprowadzeniu dodatkowych eksperymentów okazało się, że w badanym peptydzie występuje aminokwas posiadający hydrofobowy łańcuch boczny oraz zawierający w cząsteczce 2 asymetryczne atomy węgla.

W peptydzie występuje też aminokwas tworzący w reakcji z bezwodnikiem octowym produkt, którego masa molowa jest o 84 g/mol większa niż masa molowa substratu. Skład procentowy tego produktu jest następujący: węgiel - 52,2%, tlen -27,8%, wodór - 7,8%, a resztę stanowi azot.

Polecenia:

- a.* Zidentyfikuj aminokwas C-końcowy (podaj jego wzór strukturalny i krótkie uzasadnienie).
- b.* Zidentyfikuj aminokwas N-końcowy (podaj jego wzór strukturalny) i napisz schemat reakcji peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzenem.
- c.* Podaj wzór strukturalny aminokwasu z hydrofobowym łańcuchem bocznym i zaznacz asymetryczne atomy węgla.
- d.* Zidentyfikuj aminokwas, który poddano reakcji z bezwodnikiem octowym (podaj jego wzór strukturalny) i napisz schemat tej reakcji.
- e.* Zidentyfikuj pozostały aminokwas (podaj jego wzór strukturalny).
Podaj sekwencję badanego peptydu oraz uzasadnienie wyboru sekwencji.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

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

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 270 minut



ETAP II

26.01.2007

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Objętość dodanego roztworu HCl wynosi dla obu zasad: $4,000 \text{ milimole} / 0,1000 \text{ mol/dm}^3 = 40,00 \text{ cm}^3$.

b. Podczas miareczkowania NaOH w punkcie równoważności uzyskuje się obojętny roztwór NaCl, czyli $\text{pH} = 7,0$.

Dla miareczkowania NH_3 w punkcie równoważności tworzy się roztwór NH_4Cl . Jony NH_4^+ mają właściwości słabego kwasu. Stężenie jonów NH_4^+ wynosi: $4,000 \text{ mmol} / (50,00 + 40,00) \text{ cm}^3 = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. Stężenie jonów H^+ obliczamy z równania:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a [\text{NH}_4^+]} = (6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 4,44 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3, \text{ czyli } \text{pH} = 5,3.$$

Stożek dysocjacji jonu NH_4^+ wynosi: $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 / 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 = 1,2 \cdot 10^{-4}$, czyli jest na tyle mały ($\alpha < 0,05$), że uzasadnia zastosowanie uproszczonego równania do obliczenia $[\text{H}^+]$. Inny sposób sprawdzenia tego kryterium to stwierdzenie, że:

$$[\text{NH}_4^+] / K_a = 4,44 \cdot 10^{-2} / 6,3 \cdot 10^{-10} = 7 \cdot 10^7 > 400$$

c. Próbki z NaOH.

Fenoloftaleina. Wartość $\text{pH} = 8,3$ wskazuje, że roztwór jest niedomiareczkowany, pozostaje jeszcze pewna ilość NaOH. Stężenie jonów OH^- wynosi $10^{-14+8,3} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Przyjmując, że objętość roztworu wynosi 90 cm^3 (jak w punkcie równoważności), ilość niezobojętnionych jonów OH^- (NaOH) wynosi $2 \cdot 10^{-6} \cdot 90 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ milimola.

Czerwień metylowa. Wartość $\text{pH} = 5,3$ wskazuje, że w roztworze jest nadmiar kwasu (roztwór jest przemiareczkowany). Stężenie jonów H^+ wynosi $10^{-5,3} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Znowu zakładając, że objętość roztworu wynosi 90 cm^3 , ilość nadmiarowych jonów H^+ (HCl) wynosi $5 \cdot 10^{-6} \cdot 90 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ milimola.

Próbki z NH_3

Fenoloftaleina. Wartość $\text{pH} = 8,3$ wskazuje, że roztwór jest niedomiareczkowany, czyli w roztworze obok jonów NH_4^+ (produkt reakcji zobojętniania) występuje jeszcze NH_3 .

Dla roztworu zawierającego sprzężoną parę kwas / zasada można zastosować równanie:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)}, \text{ gdzie } n \text{ oznacza liczbę moli.}$$

Przyjmując, że $\text{pH} = 8,3$, $\text{p}K_a = 9,2$, $n(\text{NH}_3) + n(\text{NH}_4^+) = 4 \text{ mmol}$, $n(\text{NH}_3) = x$, po rozwiązaniu otrzymujemy $x = 0,45 \text{ milimola } \text{NH}_3$.

Czerwień metylowa. Wartość $\text{pH} = 5,3$ dokładnie odpowiada wartości pH w punkcie równoważności.

d. Próbki z NaOH.

Fenoloftaleina. Na zmiareczkowanie nadmiarowego NaOH ilości potrzeba $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} / 0,1000 \text{ mmol/cm}^3 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Błąd miareczkowania wynosi: $-1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$.

Czerwień metylowa. Objętość dodanego w nadmiarze roztworu HCl to: $4,5 \cdot 10^{-4}$ mmol / $0,1000$ mmol/cm³ = $4,5 \cdot 10^{-3}$ cm³. Błąd miareczkowania wynosi: $4,5 \cdot 10^{-3}$ cm³.

Próbki z NH₃.

Fenoloftaleina. Na zobojętnienie pozostałego NH₃ potrzeba $0,45$ mmol / $0,1000$ mmol/cm³ = $4,5$ cm³. Błąd miareczkowania wynosi: $-4,5$ cm³.

Czerwień metylowa. Błąd miareczkowania wynosi 0 cm³.

	Miareczkowanie NaOH	Miareczkowanie NH ₃
Fenoloftaleina	$-1,8 \cdot 10^{-3}$ cm ³	$-4,5$ cm ³
Czerwień metylowa	$4,5 \cdot 10^{-3}$ cm ³	0 cm ³

We wszystkich układach (poza układem amoniak, fenoloftaleina) różnica między punktem równoważności i punktem końcowym nie przekraczała $0,5$ cm³, więc dla potrzeb obliczeń można było przyjąć, że objętość w punkcie końcowym jest taka jak w punkcie równoważności.

- e. Przy oznaczaniu NaOH oba wskaźniki zapewniają błąd miareczkowania mniejszy od $\pm 0,02$ cm³, czyli mogą być stosowane. Do oznaczania NH₃ można zastosować czerwień metylową, natomiast użycie fenoloftaleiny wiąże się ze zbyt dużym błędem.

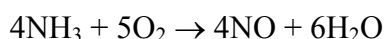
Punktacja:

- a. Za obliczenie objętości dodanego roztworu HCl 1 pkt.
- b. Za podanie pH w punkcie równoważności miareczkowania NaOH 0,5 pkt.
Za obliczenie pH w punkcie równoważności miareczkowania NH₃ 1,5 pkt.
(w tym, 0,5 pkt. za sprawdzenie, że można stosować wzór uproszczony)
- c. Za obliczenie ilości nadmiarowego kwasu lub niezobojętnionej zasady dla czterech próbek $4 \times 1,5$ pkt. = 6 pkt.
- d. Za obliczenie objętości roztworu HCl (nadmiarowego lub potrzebnego do zobojętnienia niezmiareczkowanej zasady) i podanie błędu miareczkowania dla czterech próbek: $4 \times 0,5$ pkt. = 2 pkt.
- e. Za określenie przydatności wskaźników dla obu zasad: $2 \times 0,5$ pkt. = 1 pkt.

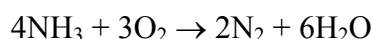
RAZEM: 12 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

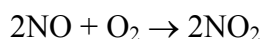
- a. Reakcja spalania amoniaku w obecności katalizatora Pt lub Pt-Rh jest podstawą przemysłowej metody otrzymywania kwasu azotowego i prowadzi do otrzymania NO, czyli tlenku azotu(II) (związek **A**). Reakcję tę opisuje równanie:



- b. Podczas spalania amoniaku bez katalizatora powstaje azot N₂, czyli reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



- c. Bezbarwny, gazowy NO w zetknięciu z tlenem ulega łatwo utlenieniu do tlenku azotu(IV) NO₂, który charakteryzuje się czerwonobrunatnym zabarwieniem.



Powstający w mieszaninie gazowej NO_2 ulega dimeryzacji i w fazie gazowej obserwuje się równowagę $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ wyraźnie przesuniętą w temperaturze pokojowej w kierunku formy dimerycznej.

d. W naczyniu I znajduje się:

$$n_{\text{NO}} = \frac{V_{\text{NO}}}{V_m} = 0,56 \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,025 \text{ mola NO}$$

$$\text{oraz } n_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_m} = 0,28 \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,0125 \text{ mola O}_2$$

Natomiast naczynie II zawiera 0,025 mola NO i 0,00625 mola O_2 .

Uwzględniając stechiometrię reakcji utleniania, można stwierdzić, że w naczyniu I cały NO ulegnie utlenieniu do NO_2 . Tlenek ten w roztworze wodnym KOH ulega reakcji dysproporcjonowania *red-ox*:

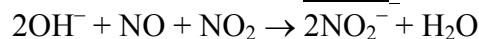
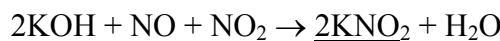


Solą **B** jest więc azotan(III) potasu o wzorze KNO_2 .

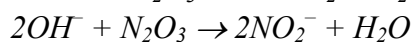
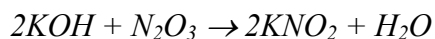
Dodany roztwór wodorotlenku potasu zawierał $n_{\text{KOH}} = 0,060 \text{ dm}^3 \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,030$ mola KOH, czyli pewien nadmiar.

Reakcja zajdzie całkowicie i utworzy się 0,0125 mola KNO_2 oraz 0,0125 mola KNO_3 . Pozostanie też nadmiar KOH w ilości $0,030 - 0,025 = 0,005$ mola.

W naczyniu II, ze względu na niedomiar tlenu, jedynie połowa NO utleni się do NO_2 i powstanie równomolowa mieszanina tych tlenków. Taka mieszanina w roztworze KOH ulega reakcji synproporcjonowania *red-ox*, która zachodzi zgodnie z równaniem:



Należy podkreślić, że chociaż w temperaturze pokojowej nie powstanie tlenek N_2O_3 , który w tych warunkach już nie jest trwały (rozkłada się na NO i NO_2 powyżej -10°C), to dopuszcza się jednak następujący zapis równań reakcji:



Również tu roztwór KOH został dodany w nadmiarze i w mieszaninie poreakcyjnej będzie 0,025 mola KNO_2 oraz 0,005 mola KOH.

e. W wyniku reakcji zobojętniania nadmiarowego KOH za pomocą kwasu azotowego(V) w obu roztworach powstanie azotan(V) potasu w ilości 0,005 mola.

Ostatecznie, stała mieszanina I zawierać będzie:

$$n_{\text{KNO}_2} = 0,0125 \text{ mola KNO}_2 \text{ oraz } n_{\text{KNO}_3} = 0,0125 + 0,005 = 0,0175 \text{ mola KNO}_3$$

czyli

$$x_{\text{KNO}_2} = \frac{0,0125}{0,03} = 0,417 \text{ oraz } x_{\text{KNO}_3} = \frac{0,0175}{0,03} = 0,583.$$

Natomiast stała mieszanina II:

$$n_{\text{KNO}_2} = 0,025 \text{ mola KNO}_2 \text{ i } n_{\text{KNO}_3} = 0,005 \text{ mola KNO}_3$$

Odpowiednio, ułamki molowe KNO_2 oraz KNO_3 wynoszą:

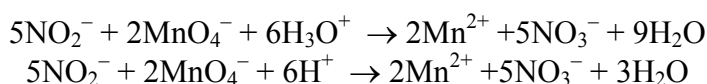
$$x_{\text{KNO}_2} = \frac{0,025}{0,03} = 0,833 \text{ oraz } x_{\text{KNO}_3} = \frac{0,005}{0,03} = 0,167.$$

- f. Obecność wolnej pary elektronów przy azocie w anionie NO_2^- sprawia, że cząsteczka ma budowę kątową:

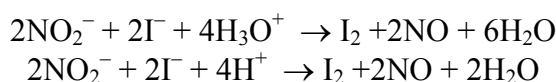


Kąt O–N–O jest bliski 120° (dokładniej $\sim 116^\circ$). Podanie wartości tego kąta w zakresie od 110 do 120° należy uznać za prawidłową odpowiedź.

- g. Anion NO_2^- posiada zarówno właściwości utleniające jak i redukujące. W środowisku kwaśnym redukuje jony MnO_4^- do jonów Mn^{2+} zgodnie z równaniem:



Utleniając jony jodkowe do wolnego jodu, NO_2^- redukuje się do tlenku azotu(II):



Punktacja:

- | | | |
|----|--|--------------------|
| a. | Za wzór związku A i równanie reakcji jego otrzymywania | 2×0,5 pkt.= 1 pkt. |
| b. | Za równanie reakcji spalania amoniaku bez katalizatora | 1 pkt. |
| c. | Za równanie reakcji NO z tlenem | 1 pkt. |
| d. | Za równania reakcji przebiegających w naczyniach I i II z podkreślonymi wzorami związku B | 2×1 pkt.= 2 pkt. |
| | Za obliczenie ilości KNO_2 (soli B) w roztworach po reakcji z KOH | 2×1 pkt.= 2 pkt. |
| e. | Za podanie ułamków molowych KNO_3 i KNO_2 w obu mieszaninach | 4×0,5 pkt.= 2 pkt. |
| f. | Za prawidłowy rysunek struktury anionu NO_2^- i podanie kąta O–N–O w zakresie od 110 do 120° | 2×0,5 pkt.= 1 pkt. |
| g. | Za równania reakcji jonu NO_2^- z jonami MnO_4^- oraz z jonami I^- | 2×1 pkt.= 2 pkt. |

Razem: **12 pkt.**

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Podstawiamy 2 dowolne pary danych (p_A , $[\text{AS}]$) do równania Langmuir'a:

$$\theta_A = \frac{[\text{AS}]}{a_m} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Otrzymujemy układ równań, np.:

$$\frac{0,025}{a_m} = \frac{50 \cdot K_A}{1 + 50 \cdot K_A} \quad \text{i} \quad \frac{0,04}{a_m} = \frac{200 \cdot K_A}{1 + 200 \cdot K_A}$$

Rozwiązanie daje następujące wyniki:

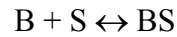
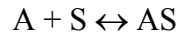
$$a_m = 0,05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{i} \quad K_A = 0,02 \text{ hPa}^{-1}$$

Identyczne wyniki można uzyskać dla pozostałych par danych.

b. Przekształcamy równanie Langmuir'a i obliczamy:

$$p_x \geq \frac{\theta_A}{K_A(1-\theta_A)} = \frac{0,99}{0,02 \cdot 0,01} = 4950 \text{ hPa}$$

c1. Jeśli w układzie występują dwie substancje, równowagę adsorpcyjną opisują dwa równania:



Odpowiadają im stałe równowagi:

$$K_A = [AS]/(p_A[S])$$

$$K_B = [BS]/(p_B[S])$$

c2. sposób I: Ponieważ cząsteczki **A** i **B** konkurują w dostępie do miejsc aktywnych, to ich adsorpcję charakteryzuje stopień pokrycia odpowiednio θ_A i θ_B , a całkowity stopień pokrycia wynosi:

$$\theta = \theta_A + \theta_B.$$

Prowadzi to do wyrażen opisujących równowagę adsorpcji:

$$K_A = \frac{\theta_A}{p_A(1-\theta)} \Rightarrow \theta_A = K_A p_A (1-\theta)$$

$$K_B = \frac{\theta_B}{p_B(1-\theta)} \Rightarrow \theta_B = K_B p_B (1-\theta)$$

Dalsze przekształcenia prowadzą do wyrażenia θ_A jako funkcji znanych wielkości K_A , K_B , p_A , p_B .

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

sposób II: Maksymalne stężenie zaadsorbowanych substancji można wyrazić jako sumę stężeń powierzchniowych związków **A** i **B** oraz stężenia wolnych miejsc aktywnych. Prowadzi to do wyrażenia:

$$\theta_A = \frac{[AS]}{[AS] + [BS] + [S]}$$

które przekształcamy następująco:

$$\frac{1}{\theta_A} = \frac{[AS] + [BS] + [S]}{[AS]} = 1 + \frac{K_B p_B}{K_A p_A} + \frac{1}{K_A p_A} = \frac{K_A p_A + K_B p_B + 1}{K_A p_A}$$

co w efekcie daje:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

c3. Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$\theta_A = \frac{0,02 \cdot 200}{1 + 0,02 \cdot 200 + 0,01 \cdot 300} = 0,5$$

$$[AS] = a_m \cdot \theta_A = 0,05 \cdot 0,5 = 0,025 \text{ mmol g}^{-1}$$

Punktacja:

a. Za obliczenie pojemności monowarstwy a_m	2 pkt.
Za obliczenie stałej adsorpcji K_A	2 pkt.
b. Za obliczenie wartości ciśnienia p_x	1 pkt.
c1. Za podanie wyrażen na K_A i K_B	$2 \times 1 \text{ pkt.} = 2 \text{ pkt.}$
c2. Za wyprowadzenie wyrażenia na stopień pokrycia θ_A (w tym 2 pkt. za poprawny końcowy wzór)	4 pkt.
c3. Za obliczenie stężenia zaadsorbowanego węglowodoru A	1 pkt.

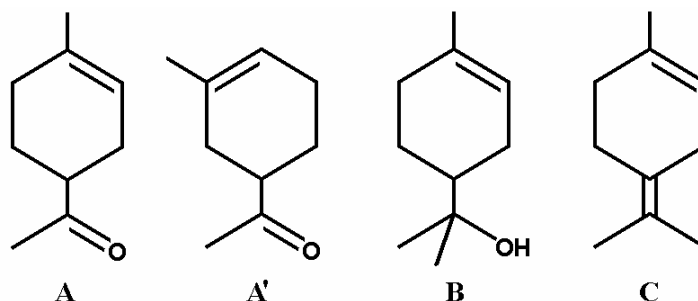
RAZEM: 12 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

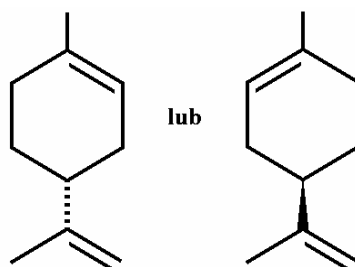
a1. Reakcja Dielsa-Aldera jest regioselektywna. Użycie niesymetrycznie podstawionych substratów, tak jak w treści zadania, prowadzi do preferencyjnego tworzenia się produktu (w tym przypadku pochodnej cykloheksenu) z podstawnikami w położeniach 1,4. Produkt uboczny ma podstawniki w pozycjach 1,3. Niezależnie od powyższych rozważań, dla rozwiązania tej części zadania podstawowe znaczenie ma podany wzór limonenu. Należy oczywiście pamiętać, że związki **A** i **A'** tworzą się jako mieszaniny enancjomerów, ale w rozwiązaniu wystarczy podać tylko wzory ogólne, bez uwzględniania konfiguracji na asymetrycznych atomach węgla.

W reakcji związku **A** z odczynnikiem Grignarda powstaje alkohol trzeciorzędowy (**B**), który w wyniku eliminacji cząsteczki wody tworzy węglowód z drugim wiązaniem podwójnym. Zgodnie z regułą Zajcewa, głównym produktem jest alken bardziej podstawiony (związek **C**), a limonen powstaje w znacznie mniejszej ilości.

Zatem wzory związków **A**, **A'**, **B** i **C** są następujące:



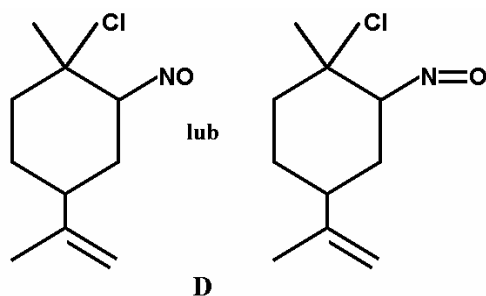
a2. Wzór strukturalny (R)-limonenu można przedstawić następująco:



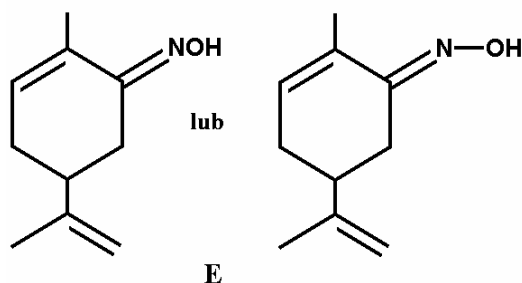
b1. Podany w treści zadania wzór sumaryczny związku **D** wskazuje jednoznacznie na produkt reakcji addycji tylko jednej cząsteczki chlorku nitrozyłu do limonenu.

Na podstawie informacji zawartych części **B** zadania (brak zmian strukturalnych przy atomach węgla sąsiednich do węgla asymetrycznego, addycja zgodna z regułą Markownikowa) ustalamy wzór związku **D**: jon nitrozoniowy atakuje (według mechanizmu addycji elektrofilowej do alkenów) atom węgla związany z większą liczbą

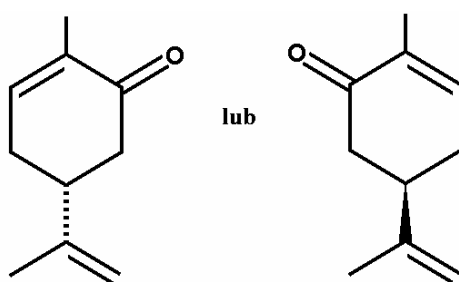
atomów wodoru (czyli tak, aby rzędowność przejściowego karbokationu była jak największa). Związek **D** ma więc wzór:



Informacje podane w treści zadania (wiązanie pojedyncze azot-tlen, obecność w podczerwieni pasma drgań walencyjnych grupy hydroksylowej) wystarczają do podania wzoru związku **E**, przy czym oczywiście znajomość budowy oksymów znacznie ułatwia wybór poprawnej odpowiedzi. Położenie nowoutworzonego wiązania podwójnego C=C ustala się na podstawie reguły Zajcewa.



b2. Podany wzór sumaryczny karwonu oraz dane widmowe IR wskazują na zanik grupy OH (hydroliza oksymu) i pojawienie się grupy karbonylowej (w pierścieniu sześciocłonowym, w układzie sprzężonym z podwójnym wiązaniem), a więc (*R*)-karwon to keton o następującym wzorze:



Punktacja:

- | | |
|---|--------|
| a1. Za prawidłowy wzór związku A | 2 pkt. |
| Za prawidłowe wskazanie izomeru A' | 1 pkt. |
| Za prawidłowy wzór związku B | 1 pkt. |
| Za prawidłowy wzór związku C | 2 pkt. |
| a2. Za prawidłowy wzór stereochemiczny (<i>R</i>)-limonenu | 1 pkt. |
| b1. Za poprawny wzór produktu przyłączenia chlorku nitrozyłu (związku D) | 2 pkt. |
| Za prawidłowy wzór karwoksymu (związku E) | 2 pkt. |
| b2. Za prawidłowy wzór stereochemiczny (<i>R</i>)-karwonu | 1 pkt. |

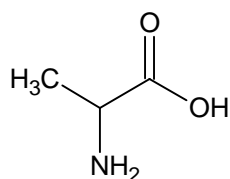
RAZEM: 12 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

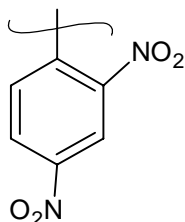
a. W wyniku trawienia trypsyną otrzymano 2 krótsze peptydy lub peptyd i aminokwas. Trypsyna jest enzymem hydrolizującym wiązanie po karboksylowej stronie aminokwasów zasadowych. Podana w treści zadania masa M3 najprawdopodobniej jest masą aminokwasu, ponieważ najprostszy dipeptyd składający się tylko z glicyny ma masę większą niż 100.

Masa M3 = 89 g/mol odpowiada masie molowej alaniny (Ala). Ponieważ trypsyna rozcina wiązanie po karboksylowej stronie aminokwasu zasadowego, dlatego Ala nie może być N-kończącym aminokwasem, musi być więc aminokwasem C-kończącym w wyjściowym peptydzie.

Wzór alaniny:

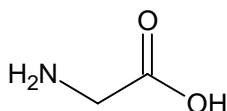


b. Masa reszty 2,4-dinitrofluorobenzenu, która przyłącza się do grupy aminowej wynosi:
M = 167 g/mmol

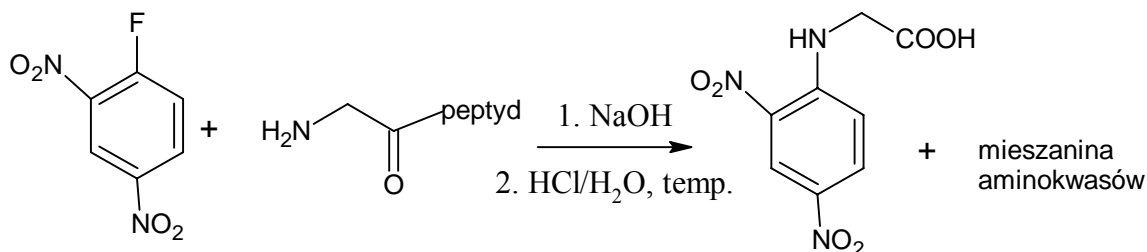


Masa pochodnej N-końcowego aminokwasu M6 = 241 g/mol, zatem 241-167+1=75 g/mol to masa najprostszego aminokwasu, czyli glicyny (Gly). Gly jest więc aminokwasem N-kończącym.

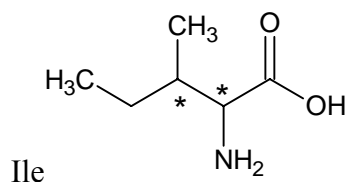
Wzór glicyny:



Schemat reakcji peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzem w celu identyfikacji reszty N-końcowej jest następujący:



c. Wśród aminokwasów naturalnych tylko 2 mają dodatkowe (poza węglem C_α) centrum asymetrii. Są to treonina i izoleucyna. Warunki zadania spełnia izoleucyna, ponieważ treonina ma polarny łańcuch boczny z grupą OH:



- d. Reakcji z bezwodnikiem octowym mogą ulegać związki zawierające grupy hydroksylowe lub aminowe. Ponieważ masa molowa produktu jest o 84 większa niż substratu, wskazuje to, że reakcji uległy 2 grupy (masa reszty acetylowej $\text{CH}_3\text{CO}-$ jest równa 43, czyli $43 \times 2 = 84$). Z treści zadania wiadomo, że peptyd musi zawierać aminokwas zasadowy (Arg lub Lys); reakcji z bezwodnikiem octowym mogłaby również ulegać Tyr (peptyd musi zawierać aminokwas aromatyczny).

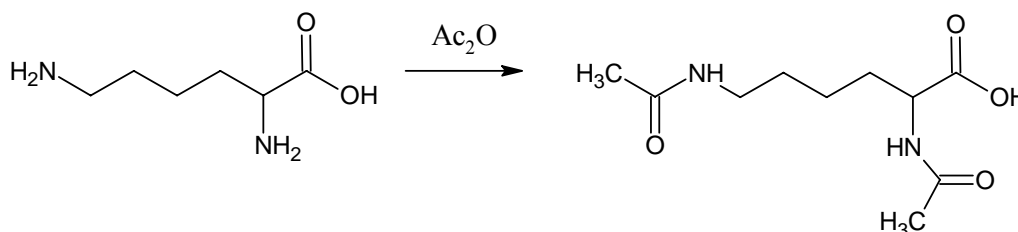
Ze składu procentowego produktu acetylowania można wyznaczyć jego wzór empiryczny:

$$\text{C} : \text{N} : \text{O} : \text{H} = \frac{52,2}{12} : \frac{12,2}{14} : \frac{27,8}{16} : \frac{7,8}{1} = 4,35 : 0,87 : 1,74 : 7,8 = 5 : 1 : 2 : 9.$$

Z treści zadania wiadomo, że produkt po reakcji z Ac_2O zawiera 2 grupy acetylowe, dlatego jego skład musi być następujący: $\text{C} : \text{N} : \text{O} : \text{H} = 10 : 2 : 4 : 18$.

Zatem wzór sumaryczny aminokwasu jest: $\text{C} : \text{N} : \text{O} : \text{H} = 6 : 2 : 2 : 14$. Aminokwas zawiera więc 2 atomy azotu. Aminokwasem tym jest więc lizyna (Lys).

Schemat reakcji Lys z Ac_2O jest następujący:



- e. Wiadomo, że N-końcowym aminokwasem jest Gly, a C-końcowym Ala. Ponadto wiadomo, że w sekwencji występują na pewno Lys i Ile oraz aminokwas aromatyczny (trawienie chymotrypsyną), którym może być Phe, Tyr, Trp lub His. W wyniku trawienia trypsyną powstają następujące fragmenty:

$M_2 = 463$ Gly-Y-X-Lys + $M_3 = 89$ Ala, przy czym Y (założenie) jest Ile

W wyniku trawienia chymotrypsyną powstają fragmenty:

M_4 Gly-X + M_5 Ile-Lys-Ala lub M_4 Gly-Ile-X + M_5 Lys-Ala

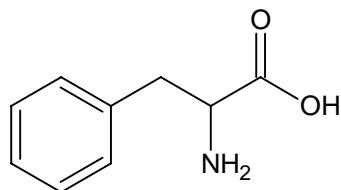
Masy otrzymanych fragmentów są następujące: $M_4 = 335$ $M_5 = 217$

M_5 musi więc odpowiadać Lys-Ala, $146+89-18=217$

Zatem M_4 to Gly-Ile-X

Identyfikacja brakującego aminokwasu aromatycznego: Szukanie masy X: $335-75-131+2 \times 18=165$. X odpowiada zatem Phe, a fragment M_4 to Gly-Ile-Phe.

Wzór strukturalny fenyloalaniny jest następujący:



Szukana sekwencja to **Gly-Ile-Phe-Lys-Ala** $M_1 = 534$ g/mol

Punktacja:

<i>a.</i> Za identyfikację aminokwasu C-końcowego (wzór strukturalny)	1 pkt.
Za uzasadnienie wyboru	1 pkt.
<i>b.</i> Za identyfikację aminokwasu N-końcowego (wzór strukturalny)	1 pkt.
Za napisanie schematu reakcji z 2,4-dinitrofluorobenzenem	1 pkt.
<i>c.</i> Za podanie wzoru aminokwasu z hydrofobowym łańcuchem bocznym, z zaznaczonymi węglami asymetrycznymi	1 pkt.
<i>d.</i> Za identyfikację aminokwasu ulegającego reakcji z bezwodnikiem octowym	2 pkt.
Za schemat tej reakcji	1 pkt.
<i>e.</i> Za identyfikację aminokwasu aromatycznego	1 pkt.
Za podanie sekwencji badanego peptydu	1 pkt.
Za uzasadnienie wyboru sekwencji	2 pkt.

RAZEM: 12 pkt.