



## ETAP II

29.01.2010

# Zadania teoretyczne

### ZADANIE 1

#### **Rozpuszczalność fosforanu(V) wapnia**

Szklivo stanowiące powierzchnię korony zęba jest najtwardszą tkanką ludzkiego organizmu. Składa się prawie wyłącznie z substancji nieorganicznych występujących w postaci kryształów hydroksyapatytu - minerału zawierającego  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ze względu na obecność m.in. grup fosforanowych(V) (zasada Brønsteda) rozpuszczalność tego związku zwiększa się w środowisku kwaśnym. Dlatego spożywanie w nadmiarze kwaśnych potraw i napojów może prowadzić do erozji szkliva. Dotyczy to zwłaszcza słodzonych napojów typu Cola, gdzie w smaku nie odczuwa się dużej kwasowości (pH około 2).

Zadanie dotyczy wpływu zakwaszenia na rozpuszczalność osadu soli zawierającej wapń i fosfor na przykładzie związku prostszego niż hydroksyapatyt – fosforanu(V) wapnia,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

#### Polecenia:

- (4 pkt.) Zapisz równanie opisujące równowagę rozpuszczania / osadzania  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Oblicz rozpuszczalność molową tej soli przy założeniu, że jony (w tym fosforanowe(V)) nie ulegają reakcjom ze składnikami roztworu. Bez przeprowadzania obliczeń odpowiedz, czy rzeczywista rozpuszczalność molowa  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  w środowisku obojętnym jest większa czy mniejsza od obliczonej przy przyjętym założeniu.
- (6 pkt.) Przeprowadzając odpowiednie obliczenia określ (I) graniczne wartości pH, pomiędzy którymi dominującą formą fosforanu(V) jest jon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  oraz (II) graniczne wartości pH, pomiędzy którymi dominującą formą fosforanu(V) jest jon  $\text{HPO}_4^{2-}$  (przyjmujemy wtedy, że udział molowy każdej innej formy fosforanu(V) jest mniejszy niż 1 % zawartości formy dominującej).
- (3 pkt.) Określ, jaki odczyn (kwaśny, zasadowy czy obojętny) będą wykazywać (oddzielnie) roztwory  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oraz  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Odpowiedź krótko uzasadnij.
- (7 pkt.) Na podstawie rezultatów otrzymanych w poprzednich punktach zadania wskaż formę fosforanu(V), której udział jest największy w środowisku niezbyt silnie kwaśnym (pH większe od 3). Następnie, zakładając dominację wskazanej formy, oblicz maksymalną wartość pH, przy której próbka 1 g  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu w  $100 \text{ cm}^3$  roztworu. Sprawdź, czy założenie o dominacji wybranej formy fosforanu(V) dla wyznaczonej wartości pH rzeczywiście jest spełnione.

Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $K_{s0} = 1 \cdot 10^{-26}$

Stałe dysocjacji  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Masy molowe: Ca: 40,08 g/mol; P: 30,97 g/mol; O: 16,00 g/mol.

## ZADANIE 2

### **Kolorowe związki chromu**

Próbka metalicznego chromu o masie 6,81 g całkowicie przereagowała z gazowym chlorowodorem w temperaturze powyżej 600°C. Stałym produktem tej reakcji był bezbarwny związek **A**, który otrzymano w ilości 16,1 g.

Po rozpuszczeniu związku **A** w odtlenionej wodzie, zakwaszonej kwasem solnym, powstał niebieski roztwór. Roztwór ten stopniowo zmieniał swoją barwę. Zaobserwowano, że zmiana barwy następowała znacznie szybciej, gdy pozostawał on w kontakcie z powietrzem.

Po pewnym czasie, kiedy zachodzące reakcje przebiegły do końca, roztwór rozdzielono na dwie części i przeprowadzono krystalizację w zróżnicowanych warunkach temperatury, stężenia oraz pH. W ten sposób otrzymano dwa różne produkty: fioletową sól **B** i zieloną sól **C**, przy czym analiza elementarna wskazała, że skład pierwiastkowy obu soli jest identyczny.

Kryształy soli **B** i **C** przechowywano w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym. Po dłuższym czasie stwierdzono, że masa soli **C** zmalała o  $\Delta_m = 13,5\%$  i ustaliła się, zaś sól **B** nie zmieniła swojego składu. Tak otrzymane związki **C1** i **B** użyto do sporządzenia dwóch roztworów wodnych o takim samym stężeniu wynoszącym 1,20 g/dm<sup>3</sup>. Następnie odmierzone po 100 cm<sup>3</sup> tych roztworów, które miareczkowano roztworem AgNO<sub>3</sub> o stężeniu 0,100 mol/dm<sup>3</sup> wobec chromianu(VI) potasu używając odpowiednio 5,2 i 13,5 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>.

### Polecenia:

- a. (2 pkt.) Napisz równanie reakcji zachodzącej pomiędzy chlorowodorem a chromem prowadzącej do utworzenia związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- b. (5 pkt.) Napisz równania reakcji zachodzących w roztworze wodnym związku **A** bez dostępu powietrza i w jego obecności.
- c. (3 pkt.) Wiedząc, że chrom w omawianych połączeniach występuje w postaci trwałych kinetycznie kationów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej 6, podaj jeden ogólny wzór dla soli **B** i **C1** uwzględniający część kationową i anionową. Na jego podstawie przedstaw wzór określający zależność liczby moli jonów Ag<sup>+</sup> zużytych podczas miareczkowania ( $n_{Ag}$ ) od liczby moli chromu w próbce ( $n_{Cr}$ ).
- d. (6 pkt.) Podaj wzory związków **B**, **C** i **C1** wyraźnie wskazując wzory kationów. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e. (4 pkt.) Naszkicuj budowę przestrzenną możliwych izomerów geometrycznych kationu kompleksowego występującego w solach **C** i **C1**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol; Cl – 35,45 g/mol; Cr – 52,00 g/mol

## ZADANIE 3

### **Równowagi fazowe**

W temperaturze 298K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ anilina – woda – toluen. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i toluenową. Oznaczono stężenie aniliny w poszczególnych fazach. Doświadczenie powtórzono dwukrotnie z różnymi ilościami składników. Otrzymane równowagowe stężenia aniliny,  $c_t$  – w fazie toluenowej i  $c_w$  – w fazie wodnej, podane są w tabeli 1.

Tabela 1.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c_t/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	0,181	1,006
$c_w/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	0,0232	0,102

Przeprowadzono również badania NMR, które wykazały, że anilina w wodzie występuje w postaci pojedynczych cząsteczek (monomerów) natomiast w fazie toluenowej częściowo asocjuje tworząc dimery (podane w tabeli stężenie  $c_t$  jest sumarycznym stężeniem obu form przeliczonym na monomery).

#### Polecenia:

- (8 pkt.) Wyprowadź zależność pomiędzy stałą równowagi reakcji dimeryzacji ( $K$ ):  
 $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$  a współczynnikiem podziału ( $k$ ) aniliny między fazę toluenową i wodną (przyjmij oznaczenia:  $c_{tM}$  - stężenie monomerów aniliny w fazie toluenowej,  $c_{tD}$  - stężenie dimerów aniliny w fazie toluenowej).
- (6 pkt.) Oblicz wartość współczynnika podziału ( $k$ ) oraz wartość stałej równowagi reakcji dimeryzacji ( $K$ ).
- (3 pkt.) Oblicz stosunek stężenia dimerów do stężenia monomerów w fazie toluenowej ( $r$ ) w dwóch doświadczeniach.
- (3 pkt.) Wyjaśnij w 2-3 zdaniach, dlaczego anilina w wodzie pozostaje w postaci monomerów, a w toluenie ulega dimeryzacji.

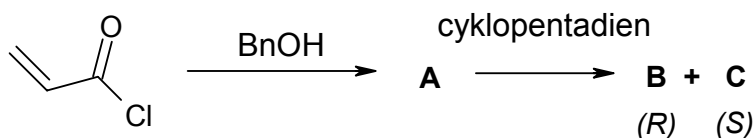
**Uwaga:** współczynnik podziału dotyczy równowagowych stężeń tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach.

### ZADANIE 4

#### Reakcja Dielsa-Aldera

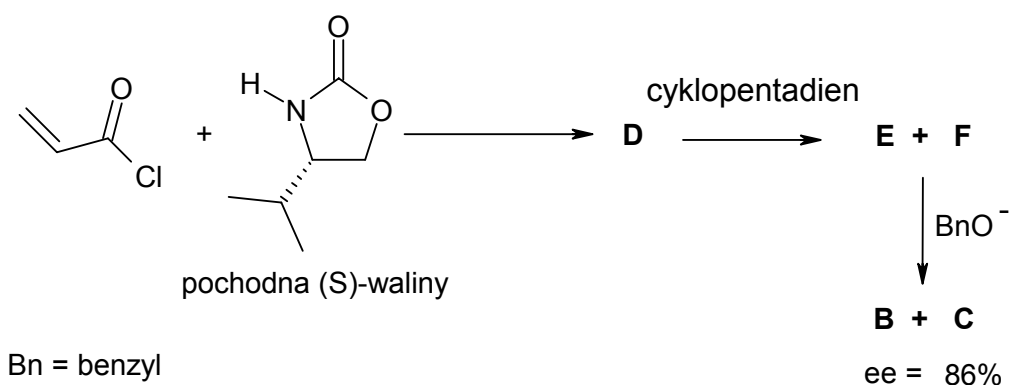
Ważnym etapem w syntezie wielu produktów naturalnych jest reakcja Dielsa-Aldera. Jej przebieg ilustrują przykładowe schematy 1. i 2. W wyniku reakcji związku **A** z cyklopentadienem otrzymano mieszaninę stereoizomerów **B** i **C** (Schemat 1). Są one produktami addycji *endo*, przy czym w związku **B** wszystkie atomy asymetryczne mają konfigurację *R*, a w związku **C**, wszystkie - konfigurację *S*.

#### Schemat 1.



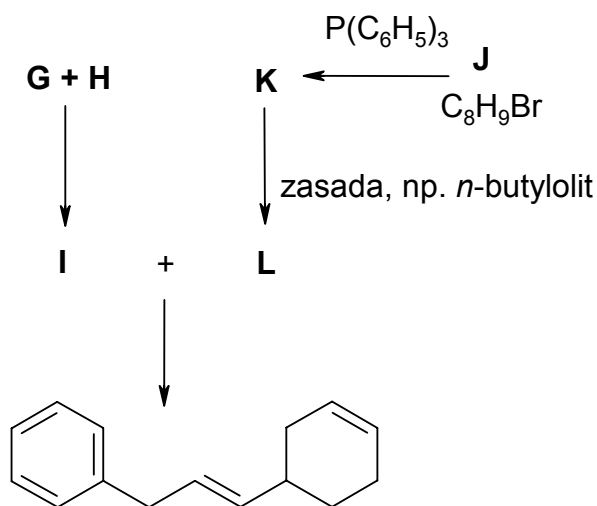
Schemat 2 przedstawia nieco inną odmianę tej reakcji z tzw. strategią „pomocnika chiralnego”, którym była pochodna (*S*)-waliny. W syntezie tej, ostateczny produkt **B** otrzymano z 86% nadmiarem enancjomerycznym (ee). W zastosowaniach farmakologicznych stosuje się najczęściej związki czyste optycznie. W celu uzyskania czystego optycznie związku **B**, powstające mieszaniny można rozdzielić na etapie związków **E** i **F** lub **B** i **C**.

Schemat 2.



Przykład praktycznego zastosowania reakcji Dielsa-Aldera jest przedstawiony na schemacie 3, który opisuje sposób otrzymywania węglowodoru, będącego użytecznym prekursorem w syntezie związków naturalnych. Reakcja Dielsa - Aldera to etap **G + H**, gdzie **G** jest dienem, a **H** dienofilem.

Schemat 3.



Polecenia:

- (12 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków **A-L**.
- (1 pkt.) Dla związków **B** i **C** zaznacz gwiazdkami asymetryczne atomy węgla.
- (3 pkt.) Podaj, w jakim stosunku molowym powstają **B** i **C** w syntezie przedstawionej na schemacie 1 i 2. Obie odpowiedzi krótko uzasadnij.
- (2 pkt.) Jednym zdaniem wyjaśnij rolę pochodnej (S)-waliny w reakcji przedstawionej na schemacie 2.
- (2 pkt.) Oceń, czy w celu uzyskania związku **B** w postaci czystej optycznie łatwiej jest rozdzielić związki **E** i **F**, czy **B** i **C**. Odpowiedz krótko uzasadnij.

## ZADANIE 5

### **Analiza biologicznie aktywnego peptydu**

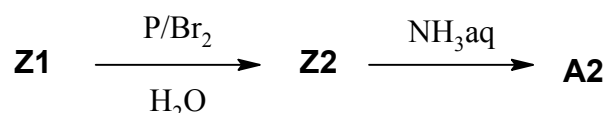
Pewien peptyd (związek **P**), o masie molowej równej 481 g/mol wykazuje fioletową barwę w próbie z ninhydriną i nie ulega żadnym reakcjom wobec trypsyny (trypsyna to enzym hydrolizujący wiązania amidowe po karboksylowej stronie Lys i Arg). Analiza pików w widmie masowym po fragmentacji tego peptydu wykazała, że jest on zbudowany z czterech reszt aminokwasów naturalnych przy czym:

- jest wśród nich arginina (Arg)
- jeden z aminokwasów się powtarza.

Oznacza to, że poza argininą, w skład peptydu **P** wchodzi dwa inne aminokwasy **A1** i **A2**. Aminokwas **A1** jest syntezowany przez bakterie ze związku **X1**, który zawiera jedną grupę aldehydową i powstaje w wyniku selektywnej redukcji kwasu glutaminowego. Aminokwas **A1** można również otrzymać zgodnie z poniższym schematem.



Masa molowa związku **X2** jest o 18 g/mol mniejsza niż masa molowa związku **X1**. Aminokwas **A2** otrzymuje się zgodnie ze schematem.



Związkiem wyjściowym **Z1** jest nasycony kwas karboksylowy o masie molowej 116 g/mol. Kwas ten ma rozgałęziony łańcuch węglowy, ale nie ma w swojej strukturze asymetrycznego atomu węgla.

### Polecenia:

- a.** (3 pkt.) Narysuj wzory półstrukturalne (lub szkieletowe) wszystkich izomerów związku **Z1** będących kwasami z rozgałęzionym łańcuchem węglowym, bez względu na to, czy spełniają inne warunki zadania.
- b.** (9 pkt.) Podaj wzory strukturalne lub półstrukturalne (bez zaznaczania stereochemii) aminokwasów **A1**, **A2** oraz związków **X1**, **X2**, **Z1** (izomeru spełniającego wszystkie warunki zadania), **Z2**.
- c.** (2,5 pkt.) Podaj nazwę aminokwasu C-końcowego (**A<sub>C</sub>**) wraz z krótkim uzasadnieniem.
- d.** (2,5 pkt.) Podaj nazwę aminokwasu N-końcowego (**A<sub>N</sub>**) wraz z krótkim uzasadnieniem.
- e.** (3 pkt.) Podaj sekwencję peptydu **P** stosując skróty trzyliterowe dla oznaczenia poszczególnych aminokwasów. Krótko uzasadnij swój wybór.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

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

**Punktacja: wszystkie zadania po 20 pkt., łącznie 100 pkt.**

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 MINUT**

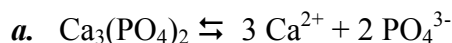


## ETAP II

29.01.2010

### Rozwiązania zadań teoretycznych

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



Iloczyn rozpuszczalności:  $K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$

Oznaczając rozpuszczalność molową jako  $S$  można zapisać:  $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$  i  $[\text{PO}_4^{3-}] = 2S$ .

Po podstawieniu do wyrażenia na  $K_{s0}$  otrzymujemy  $K_{s0} = (3S)^3(2S)^2 = 108S^5$ .

Po podstawieniu wartości  $K_{s0}$  i przekształceniu otrzymamy  $S = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ .

Jednak w rzeczywistości, w roztworze obojętnym, rozpuszczalność  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  będzie większa ze względu na protonowanie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w tym środowisku (mniejsze stężenie wolnych jonów  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

- b. Wykorzystujemy stałe dysocjacji kwasowej  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  i  $K_{a3}$ . Wyznaczamy najpierw zakres dominacji formy  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ . Zakładając, że  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 99/1$ , otrzymamy:  
 $[\text{H}^+] = K_{a1}(1/99) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 4,2$ .

$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ . Zakładając teraz, że  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 99/1$ , otrzymamy:  
 $[\text{H}^+] = K_{a2}(99/1) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 5,2$ . Oznacza to, że jony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  są formą dominującą w zakresie pH od 4,2 do 5,2.

W podobny sposób wyznaczamy zakres dominacji formy  $\text{HPO}_4^{2-}$ .  
 $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ . Zakładając teraz, że  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1/99$ , otrzymamy:  
 $[\text{H}^+] = K_{a2}(1/99) = 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 9,2$ .

$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ . Zakładając, że  $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1/99$ , otrzymamy:  
 $[\text{H}^+] = K_{a3}(99/1) = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 10,3$ . Oznacza to, że jony  $\text{HPO}_4^{2-}$  są formą dominującą w zakresie pH od 9,2 do 10,3.

- c. W roztworze  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  dominującą formą fosforanu(V) są jony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Zgodnie z wynikami otrzymanymi w poprzednim punkcie jony takie dominują w zakresie pH od 4,2 do 5,2, czyli odczyn roztworu soli będzie kwaśny.

Analogicznie, w roztworze  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dominującą formą fosforanu(V) są jony  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ponieważ jony takie dominują w zakresie pH od 9,2 do 10,3, odczyn roztworu soli będzie zasadowy.

W roztworze  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  będą występować jony  $\text{PO}_4^{3-}$ , które są zasadą Brønsteda, ale nie mają właściwości kwasowych – roztwór soli będzie miał odczyn zasadowy. Można posłużyć się bezpośrednio wartościami ujemnych logarytmów stałych dysocjacji:  $\text{p}K_{a1}$ ,  $\text{p}K_{a2}$ ,  $\text{p}K_{a3}$  wynoszącymi odpowiednio 2,2; 7,2 i 12,3. Forma  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  występuje w dużym stężeniu (w porównaniu z innymi formami) w zakresie pH pomiędzy  $\text{p}K_{a1}$  i  $\text{p}K_{a2}$ , czyli pomiędzy 2,2 oraz 7,2 (odczyn kwaśny). Forma  $\text{HPO}_4^{2-}$  występuje w zakresie pH pomiędzy  $\text{p}K_{a2}$  i  $\text{p}K_{a3}$ , czyli 7,2 oraz 12,3 (odczyn zasadowy). Z kolei forma  $\text{PO}_4^{3-}$  będzie formą główną przy  $\text{pH} > \text{p}K_{a3}$ , czyli dla  $\text{pH} > 12,3$  (odczyn zasadowy).

- d. Zgodnie z wynikami otrzymanymi w punkcie **b** zakładamy, że dominującą formą fosforanu(V) jest  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Wówczas  $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$  i  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2S$ . Łącząc wyrażenia opisujące stałe dysocjacji  $K_{a2}$  i  $K_{a3}$  otrzymamy:

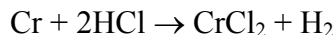
$K_{a2}K_{a3} = [H^+]^2[PO_4^{3-}]/[H_2PO_4^-]$ . Stąd,  $[PO_4^{3-}] = K_{a2}K_{a3}[H_2PO_4^-]/[H^+]^2 = 2S K_{a2}K_{a3}/[H^+]^2$ . Podstawiając wyrażenia na  $[Ca^{2+}]$  i  $[PO_4^{3-}]$  do wyrażenia na iloczyn rozpuszczalności otrzymamy:  $K_{s0} = (3S)^3 (2S K_{a2}K_{a3}/[H^+]^2)^2$ . Po przekształceniach uzyskamy końcowe wyrażenie:  $[H^+] = \{108S^5 K_{a2}^2 K_{a3}^2 / K_{s0}\}^{1/4}$ .  
 Rozpuszczalność molowa soli,  $S$  wynosi  $1 \text{ g} / (310,18 \text{ g/mol} \cdot 0,1 \text{ dm}^3) = 0,032 \text{ mol/dm}^3$ . Po podstawieniu obliczonej wartości  $S$  do wyrażenia na  $[H^+]$  otrzymamy  $[H^+] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 4,6$ . Wartość ta odpowiada zakresowi dominacji formy  $H_2PO_4^-$ , czyli przyjęte założenie jest spełnione.

### Punktacja:

<b>a.</b>	Za zapisanie równania opisującego równowagę	1,0 pkt.
	Za obliczenie rozpuszczalności molowej	2,0 pkt.
	Za wyjaśnienie błędu w obliczeniu dla roztworu obojętnego	1,0 pkt.
<b>b.</b>	Za przeprowadzenie obliczeń granicznych wartości pH	$4 \times 1,5 \text{ pkt.} = 6,0 \text{ pkt.}$
<b>c.</b>	Za podanie odczynu roztworów soli z uzasadnieniem	$3 \times 1,0 \text{ pkt.} = 3,0 \text{ pkt.}$
<b>d.</b>	Za poprawną metodę i obliczenie pH	5,0 pkt.
	Za obliczenie rozpuszczalności w podanych warunkach:	1,0 pkt.
	Za wykazanie słuszności założenia o dominacji $H_2PO_4^-$ :	1,0 pkt.
<b>RAZEM:</b>		<b>20 pkt.</b>

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a.** Metaliczny chrom reaguje z chlorowodem w wysokiej temperaturze tworząc chlorek chromu(II), zgodnie z równaniem:



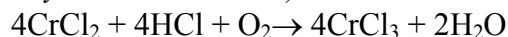
Taki przebieg reakcji znajduje potwierdzenie w obserwowanych zmianach masy chromu:

$$n = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = \frac{6,81 \text{ g}}{52,00 \text{ g/mol}} = 0,131 \text{ mola Cr}$$

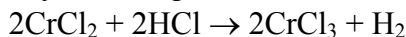
$$M_{\text{A}} = \frac{16,1}{0,131} = 122,9 \text{ g/mol co odpowiada masie molowej CrCl}_2.$$

Stąd związek **A** to chlorek chromu(II),  $\text{CrCl}_2$ .

- b.** Związki zawierające  $\text{Cr}^{2+}$  wykazują silne właściwości redukujące. W roztworze wodnym zachodzą reakcje utleniania chromu(II) do jonu  $\text{Cr}^{3+}$  (standardowy potencjał redukcji dla reakcji  $\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$  wynosi  $E^0 = -0,41 \text{ V}$ ). W obecności tlenu zachodzi reakcja:



W nieobecności odpowiedniego silnego utleniacza sole chromu(II) redukują kationy wodorowe i wydzielają gazowy wodór zgodnie z równaniem:



- c.** Chlorek chromu(III) krystalizuje z roztworu wodnego w postaci uwodnionej. Woda może być związana w sferze koordynacyjnej chromu w postaci akwakompleksu lub/i tworzyć hydrat. Zakładając liczbę koordynacyjną 6, odpowiednie akwachlorokompleksowe kationy chromu(III) możemy opisać wzorem  $[\text{CrCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{+3-x}$ . Sole **B** i **C1** nie zawierają wody hydratacyjnej (sól **C1** powstała w wyniku suszenia soli **C** nad stężonym kwasem siarkowym) więc odpowiada im wzór  $[\text{CrCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]\text{Cl}_{3-x}$ .

W reakcji miareczkowania roztworem  $\text{AgNO}_3$  biorą udział jedynie jony chlorkowe niezwiązane w akwachlorokompleksowym jonie chromu, a będące przeciwjonami (anionami) w odpowiednich solach. Liczba moli jonów  $\text{Ag}^+$  zużytych podczas

miareczkowania jest zależna od ładunku kationu kompleksowego, a więc od liczby ligandów chlorkowych i cząsteczek wody związanych z chromem. Z przedstawionego wzoru ogólnego soli wynika wzór na liczbę moli jonów  $\text{Ag}^+$  zużytych podczas miareczkowania:

$$n_{\text{Ag}} = (3-x) \cdot n_{\text{Cr}}$$

Ogólny wzór soli może być oczywiście przedstawiony również w innej postaci, np.:  $[\text{CrCl}_{6-y}(\text{H}_2\text{O})_y]\text{Cl}_{y-3}$  lub  $[\text{CrCl}_{3-z}(\text{H}_2\text{O})_{3+z}]\text{Cl}_z$ . Wówczas wzory na liczbę moli jonów  $\text{Ag}^+$  zużytych podczas miareczkowania przyjmą odpowiednio zmienioną formę:

$$n_{\text{Ag}} = (y-3) \cdot n_{\text{Cr}} \quad \text{lub} \quad n_{\text{Ag}} = z \cdot n_{\text{Cr}}$$

- d. Z ogólnego wzoru dla soli **B** i **C1** w postaci:  $[\text{CrCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]\text{Cl}_{3-x}$  (sumarycznie  $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{6-x}$ ) i odpowiedniego wzoru wyrażającego liczbę moli jonów  $\text{Ag}^+$  zużytych podczas miareczkowania w funkcji liczby moli chromu wynika równanie ogólne:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} = (3-x) \cdot \frac{m_{\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{6-x}}}{M_{\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{6-x}}}$$

Podstawiając wartości podane w zadaniu otrzymuje się dwa równania, odpowiednio dla soli **B** i **C1**:

$$13,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10^{-3} = (3-x_B) \cdot \frac{0,120 \text{ g}}{266,45 \text{ g/mol} - x_B \cdot 18,016 \text{ g/mol}}$$

$$5,2 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10^{-3} = (3-x_{\text{C1}}) \cdot \frac{0,120 \text{ g}}{266,45 \text{ g/mol} - x_{\text{C1}} \cdot 18,016 \text{ g/mol}}$$

Rozwiązanie powyższych równań daje wartości:  $x_B = 0,003 \approx 0$  i  $x_{\text{C1}} = 2,002 \approx 2$ .

Zgodnie z tymi obliczeniami można zaproponować następujące wzory soli:

Sól **B**:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  zawierająca kationy  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Sól **C1**:  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$  zawierająca kationy  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

Korzystając z informacji o identycznym składzie pierwiastkowym soli **B** i **C** można łatwo zauważyć, że liczba cząsteczek wody hydratacyjnej w soli **C** wynosi 2. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w obliczeniach opartych na zaobserwowanym ubytku masy próbki soli **C** w czasie suszenia:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta_m / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(100 - \Delta_m) / M_{\text{C1}}} = \frac{13,5 / 18,016}{86,5 / 230,414} = 1,996 \approx 2$$

Stąd wynika wzór soli **C**:  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  z kationami  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

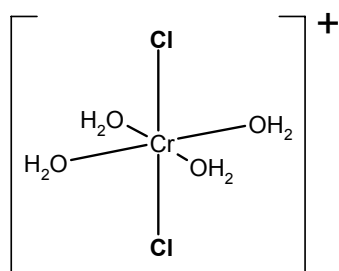
Wzory soli można wyznaczyć również inną metodą korzystając ze wzoru ogólnego i biorąc pod uwagę identyczny skład pierwiastkowy soli **B** i **C**. Stosunek liczby cząsteczek wody hydratacyjnej w soli **C** do liczby jonów chlorkowych nie związanych w sferze koordynacyjnej chromu w soli **C** do liczby jonów chlorkowych nie związanych w sferze koordynacyjnej chromu w soli **B** wynosi:

$$\frac{0,135 \text{ g}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{5,2 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10^{-3}}{0,120 \text{ g} / (1 - 0,135)} \cdot \frac{13,5 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 10^{-3}}{0,120 \text{ g}} =$$

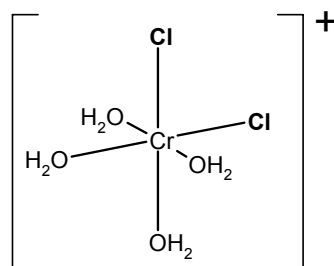
$$= 0,00749 : 0,00375 : 0,01125 \approx 2 : 1 : 3$$

- e. W solach **C** i **C1** występuje taki sam kompleksowy kation dichlorotetraakwachromu(III) z ligandami znajdującymi się w wierzchołkach zdeformowanego ośmiościanu foremnego (oktaedru). Dwa ligandy chlorkowe mogą występować w sferze koordynacyjnej jonu chromu(III) w położeniu *trans* (kął  $\text{Cl}-\text{Cr}-\text{Cl}$  równa się  $180^\circ$ ) lub w położeniu *cis* (kął  $\text{Cl}-\text{Cr}-\text{Cl}$  jest bliski  $90^\circ$ ). Rysunki pokazujące przykładowe rzuty izomerów przedstawiono poniżej:





izomer *trans*



izomer *cis*

**Punktacja:**

- |  |       |
|--|-------|
| <b>a.</b> Za równanie reakcji pomiędzy HCl a chromem prowadzącej do związku <b>A</b> oraz odpowiednie obliczenia | 2 pkt |
| <b>b.</b> Za napisanie równania reakcji związku <b>A</b> z tlenem  | 2 pkt |
| Za napisanie równania reakcji związku <b>A</b> z wydzieleniem wodoru   | 3 pkt |
| <b>c.</b> Za określenie ogólnego wzoru dla soli <b>B</b> i <b>C1</b>   | 2 pkt |
| Za podanie wzoru na liczbę moli $\text{Ag}^+$  | 1 pkt |
| <b>d.</b> Za podanie wzoru związku <b>B</b> potwierdzone obliczeniami  | 2 pkt |
| Za podanie wzoru związku <b>C</b> potwierdzone obliczeniami  | 2 pkt |
| Za podanie wzoru związku <b>C1</b> potwierdzone obliczeniami   | 2 pkt |
| <b>e.</b> Za narysowanie budowy przestrzennej izomerów <i>cis</i> i <i>trans</i>                                 | 4 pkt |

**RAZEM: 20 pkt.**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

- a.** Ponieważ w wodzie występują jedynie monomery aniliny, współczynnik podziału możemy przedstawić jako:

$$k = \frac{c_{tM}}{c_w} \quad (1)$$

a stała równowagi reakcji dimeryzacji w toluenie to

$$K = \frac{c_{tD}}{c_{tM}^2} \quad (2)$$

W układzie obie równowagi istnieją obok siebie, a dodatkowo w fazie toluenowej musi być spełnione równanie bilansu:

$$c_{tM} + 2 c_{tD} = c_t \quad (3)$$

Korzystając z równań (1) i (2) eliminujemy w równaniu (3) nieznane stężenia monomerów i dimerów w fazie toluenowej otrzymując zależność:

$$k \cdot c_w + 2 \cdot K \cdot k^2 \cdot c_w^2 = c_t \quad (4)$$

Stąd, stała równowagi dimeryzacji:

$$K = \frac{c_t - k \cdot c_w}{2 \cdot k^2 \cdot c_w^2} = \left( \frac{c_t}{c_w} - k \right) / (2 \cdot k^2 \cdot c_w) \quad (5)$$

- b. Stała równowagi opisana równaniem (5) musi być równa w dwóch eksperymentach, których wyniki podaje tabelka w treści zadania. Możemy zatem przyrównać wyrażenia z prawej strony równania (5) dla doświadczeń 1 i 2. Zapisujemy równość z podstawionymi wartościami stężeń z tabelki (w mol/dm<sup>3</sup>) i mnożąc obie strony równania przez 2·k<sup>2</sup> otrzymujemy:

$$\left(\frac{0,181}{0,0232} - k\right) / 0,0232 = \left(\frac{1,006}{0,102} - k\right) / 0,102$$

Stąd  $k = 7,19$ .

Stałą równowagi dimeryzacji obliczamy z równania (5) otrzymując  $K = 0,25$ .

(Należy również uznać odpowiedź  $K = 0,25 \text{ dm}^3/\text{mol}$ )

- c. W celu obliczenia stosunku stężenia dimerów do stężenia monomerów z równania (1) wyznaczamy:

$$c_{iM} = k \cdot c_w,$$

i po wstawieniu tej zależności do równania (2) otrzymujemy:

$$c_{iD} = K \cdot k^2 \cdot c_w^2.$$

Obliczamy stosunek

$$r = c_{iD} / c_{iM} = K \cdot k \cdot c_w.$$

Jak widać z powyższego równania stosunek ten nie jest stały i zależy od stężenia aniliny w wodzie. Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy:

$$\text{w doświadczeniu 1} \quad r_1 = 0,04$$

$$\text{w doświadczeniu 2} \quad r_2 = 0,18.$$

- d. O tym, że w fazie wodnej nie zachodzi reakcja dimeryzacji aniliny, decyduje obecność wiązań wodorowych w środowisku wodnym. Wiązanie wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody i aniliny jest znacznie silniejsze niż oddziaływanie anilina-anilina. Wiązania wodorowe nie występują w fazie toluenowej, co umożliwia powstawanie dimerów aniliny.

### **Punktacja (za zadanie 3):**

- |    |  |        |
|----|--|--------|
| a. | Za wyprowadzenie równania (5)                                    | 8 pkt. |
|    | (w tym, za poprawne podanie zależności (1), (2) i (3) po 1 pkt.) |        |
| b. | Za obliczenie współczynnika podziału $k$                         | 4 pkt. |
|    | Za obliczenie stałej równowagi reakcji dimeryzacji $K$           | 2 pkt. |
| c. | Za obliczenie stosunków stężeń $r_1$ i $r_2$                     | 3 pkt. |
| d. | Za wyjaśnienie przyczyny powstawania dimerów w toluenie          | 3 pkt. |

---

**RAZEM: 20 pkt.**

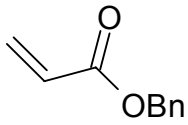
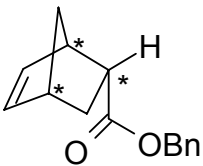
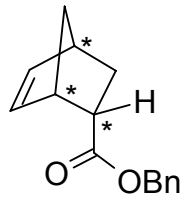
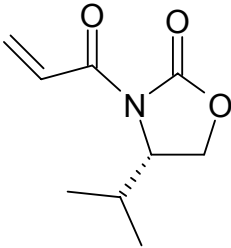
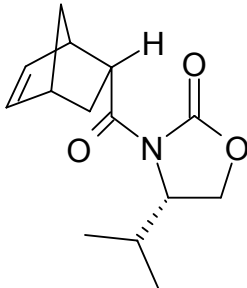
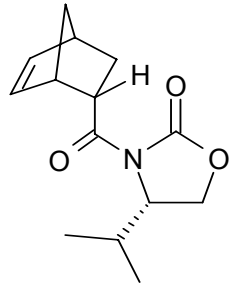
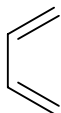
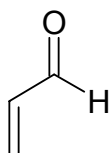
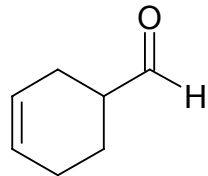
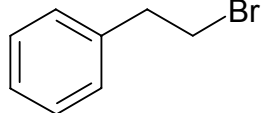
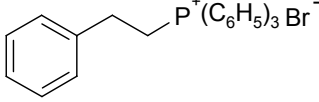
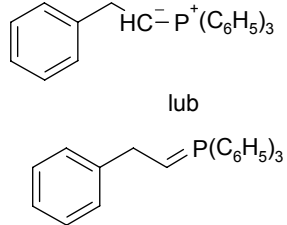
### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

#### **Punktacja (za zadanie 4):**

- |    |   |                     |
|----|---|---------------------|
| a. | Z wzory strukturalne związków <b>A-L</b>  | 12×1 pkt. =12 pkt.  |
| b. | Za zaznaczenie asymetrycznych atomów węgla w związkach <b>C</b> i <b>D</b>        | 2×0,5 pkt. = 1 pkt. |
| c. | Za podanie prawidłowego stosunku produktów <b>B</b> i <b>C</b> w obydwu reakcjach | 1 pkt.              |
|    | Za uzasadnienia   | 2×1 pkt. = 2 pkt.   |
| d. | Za wyjaśnienie roli pochodnej (S) - waliny  | 2 pkt.              |
| e. | Za wybór mieszaniny <b>E</b> i <b>F</b> oraz uzasadnienie                         | 2 pkt.              |

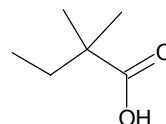
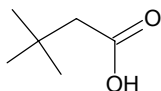
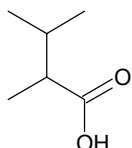
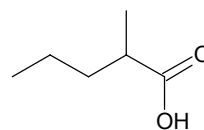
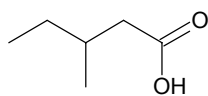
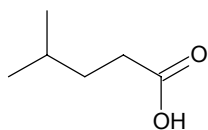
---

**RAZEM: 20 pkt.**

Polecenia <i>a.</i> i <i>b.</i> Wzory związków <b>A</b> - <b>L</b>		
<p><b>A</b></p> 	<p><b>B</b></p> 	<p><b>C</b></p> 
<p><b>D</b></p> 	<p><b>E</b></p> 	<p><b>F</b></p> 
<p><b>G</b></p> 	<p><b>H</b></p> 	<p><b>I</b></p> 
<p><b>J</b></p> 	<p><b>K</b></p> 	<p><b>L</b></p> 
<p><u>Polecenie <i>c.</i></u></p> <p>W reakcji Dielsa-Aldera na schemacie 1, substraty są achiralne, zatem powstające związki <b>B</b> i <b>C</b>, które <i>de facto</i> są enancjomerami powstają w stosunku 50 : 50 (czyli 1:1). W reakcji Dielsa-Aldera na schemacie 2, powiedziano, że produkt <b>B</b> powstał z 86% ee, zatem stosunek <b>B</b> i <b>C</b> = 93 : 7. Z definicji nadmiaru enancjomerycznego:</p> $ee = \frac{(\%B - \%C)}{(\%B + \%C)} = 86\% \text{ oraz } \%B + \%C = 100\%.$		
<p><u>Polecenie <i>d.</i></u></p> <p>Pochodna (S)-waliny w reakcji przedstawionej na schemacie 2 pełni rolę „pomocnika chiralnego”. Ma ona asymetryczny atom węgla o ściśle określonej konfiguracji, który „kontroluje” konfigurację powstających w trakcie reakcji, kolejnych centrów asymetrii. Powoduje to, że spośród dwóch możliwych produktów addycji <i>endo</i> jeden jest zdecydowanie uprzywilejowany.</p>		
<p><u>Polecenie <i>e.</i></u></p> <p>Zdecydowanie łatwiej jest rozdzielić związki <b>E</b> i <b>F</b>, gdyż są one diastereoizomerami, które zasadniczo różnią się pomiędzy sobą właściwościami fizykochemicznymi, podczas gdy związki <b>B</b> i <b>C</b> są enancjomerami, więc w środowisku achiralnym mają takie same właściwości (np. do ich rozdzielenia trzeba byłoby użyć kosztownych kolumn ze złożem chiralnym).</p>		

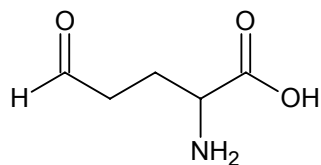
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

#### a. Wzory izomerów **Z1**:

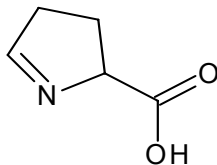


#### b. Wzory związków:

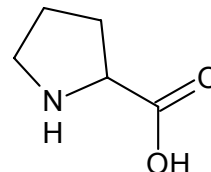
**X1**



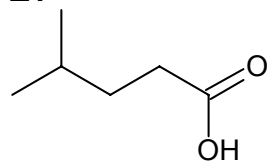
**X2**



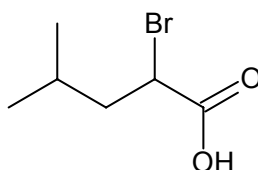
**A1**



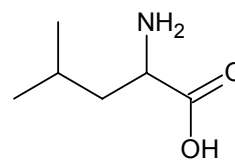
**Z1**



**Z2**



**A2**



#### c. Związek **A<sub>C</sub>** to arginina

**Uzasadnienie:** W punkcie **b.** zidentyfikowano aminokwasy **A1 = Pro** i **A2 = Leu**. Wiadomo, że peptyd zbudowany jest jeszcze z **Arg**. W treści zadania podano informację, że peptyd ten nie ulega jednak żadnym przekształceniom wobec trypsyny, która hydrolizuje wiązania peptydowe po karboksylowej stronie Lys i Arg. Aminokwasem C-kończącym musi więc być **Arg**. Dodatkowo z powyższych informacji wynika, że peptyd musi występować w postaci kwasu.

#### d. Związek **A<sub>N</sub>** to leucyna

**Uzasadnienie:** Z treści zadania wiadomo, że peptyd **P** jest zbudowany z 4 reszt, ale tylko 3 aminokwasów. Zatem skoro Arg jest aminokwasem C-kończącym, to N-kończącym będzie Pro lub Leu. Wiadomo ponadto, że peptyd wykazuje fioletową barwę w próbie z ninhydriną. Pro jako jedyny aminokwas naturalny daje żółty kolor próby z ninhydriną.

#### e. Związek **P**: **Leu-Pro-Pro-Arg**

**Uzasadnienie:** W sekwencji powtarza się Pro lub Leu. Porównanie mas molowych aminokwasów ze znaną masą molową peptydu **P** pozwala znaleźć aminokwas, który się powtarza:  $481 + 3 \times 18(\text{H}_2\text{O}) - [131(\text{Leu}) + 115(\text{Pro}) + 174(\text{Arg})] = 115$   
Zatem powtarzającym się aminokwasem jest Pro.

### Komentarz do rozwiązania zadania 5

ad **a**. Kwas karboksylowy **Z1** ma masę molową 116 g/mol  
 $116 - 45 (\text{COOH}) = 71$

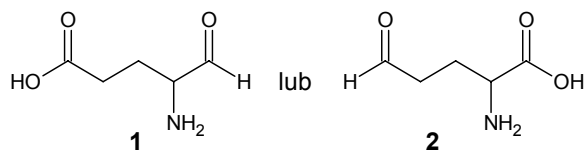
Reszta alkilowa ma wzór ogólny  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  zatem  $12n + 2n + 1 = 71$ , czyli  $n = 5$ .

Zatem wzór kwasu **Z1** to  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$

Można przedstawić 6 izomerów kwasu o takim wzorze i rozgałęzionym łańcuchu.

ad **b**. Tok rozumowania:

**Związek X1**: Analizując wzór kwasu glutaminowego można stwierdzić, że monoaldehyd powstały z niego w wyniku selektywnej redukcji to:



W słabo kwaśnym środowisku zachodzi reakcja otrzymywania imin. W zadaniu chodzi o wewnątrzcząsteczkową reakcję, ponieważ w wyniku tego przekształcenia powstanie uprzywilejowany pierścień 5-członowy. Reakcja mogłaby zachodzić również międzycząsteczkowo, ale powstałaby wtedy pochodna, z której nie można by otrzymać aminokwasu naturalnego. Szukany związek **X1** ma więc wzór **2**.

**Związek X2**: Różnica mas molowych **X1** i **X2** potwierdza, że związkiem **X2** jest cykliczna imina, zawierająca pierścień 5 członowy.

**Związek A1**:  $\text{NaBH}_4$  to selektywny odczynnik redukujący, który redukuje grupę iminową, natomiast grupa karboksylowa nie ulega żadnym przekształceniom. W ten sposób z cyklicznej iminy **X2** powstaje naturalny aminokwas prolina i jest to związek **A1**

**Związek Z1**: Wśród izomerów przedstawionych w pkt. **a**., tylko kwasy o wzorach **1**, **5** i **6** spełniają warunek zadania o braku asymetrycznych atomów węgla, ale tylko z kwasu **1** można otrzymać naturalny aminokwas.

**Związki Z2 i A2**: Reakcje prowadzące do otrzymania tych związków są znane z pierwszego etapu olimpiady.

### Punktacja:

<b>a.</b> Za podanie wzorów izomerów kwasu <b>Z1</b>	$6 \times 0,5 \text{ pkt.} = 3,0 \text{ pkt.}$
<b>b.</b> Za wzory związków <b>A1</b> , <b>A2</b> , <b>X1</b> , <b>X2</b> , <b>Z1</b> , <b>Z2</b>	$6 \times 1,5 \text{ pkt.} = 9,0 \text{ pkt.}$
<b>c.</b> Za podanie aminokwasu C-końcowego	1,0 pkt.
Za uzasadnienie wyboru	1,5 pkt.
<b>d.</b> Za podanie aminokwasu N-końcowego	1,0 pkt.
Za uzasadnienie wyboru	1,5 pkt.
<b>e.</b> Za podanie sekwencji peptydu	1,0 pkt.
Za uzasadnienie	2,0 pkt.

**RAZEM: 20 pkt.**