

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

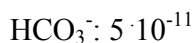
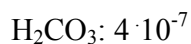
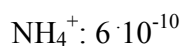
Zadanie A1

Odczyn roztworów

Oblicz wartość pH (z dokładnością do jednej cyfry po przecinku) oraz określ odczyn następujących roztworów:

- a. 0,10 mol/dm³ Na₂CO₃;
- b. 0,10 mol/dm³ NH₄NO₃;
- c. 1·10⁻⁹ mol/dm³ HCl;
- d. 0,01 mol/dm³ KCl;
- e. mieszanina 0,10 mol/dm³ Na₂CO₃ i 0,05 mol/dm³ NaHCO₃;
- f. mieszanina 0,10 mol/dm³ NH₄NO₃ i 0,02 mol/dm³ NaOH;
- g. nasycony roztwór Mg(OH)₂.

Stałe dysocjacji kwasowej, K_a :



Iloczyn rozpuszczalności Mg(OH)₂, $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$

Iloczyn jonowy wody: 10⁻¹⁴

Zadanie A2

Jednorazowe testy chemiczne

W praktyce analitycznej coraz większą popularnością cieszą się tzw. szybkie / suche testy, umożliwiające przeprowadzenie analizy w ciągu kilku minut, nawet osobie bez dużego doświadczenia analitycznego. Test może stanowić np. pasek zawierający odpowiednie odczynniki, który po zanurzeniu do roztworu próbki przyjmuje pewne zabarwienie; na podstawie tego można określić stężenie analizowanej substancji. Najbardziej znane przykłady takich testów to zwykłe papierki wskaźnikowe służące do określania wartości pH roztworu.

Zawartość tlenu w wodzie można określić za pomocą testu opartego na tzw. metodzie Winklera. Zestaw testowy składa się z trzech odczynników (suchych testów) oraz buteleczki do przeprowadzenia pomiarów.

Rozpuszczony w wodzie tlen, w środowisku zasadowym, utlenia wodorotlenek manganu(II) do tlenku wodorotlenku manganu(IV) (reakcja *a*).

Następnie w środowisku kwaśnym związek ten utlenia jony jodkowe do jodu, a mangan redukuje się do jonów Mn²⁺ (reakcja *b*).

W kolejnym etapie, w środowisku zasadowym, jod utlenia hydroksyloaminę do jonów azotanowych(III) (reakcja *c*), które dają barwny produkt w reakcji z pewnymi reagentami organicznymi, prowadzącymi do powstania soli diazoniowej.

Polecenia:

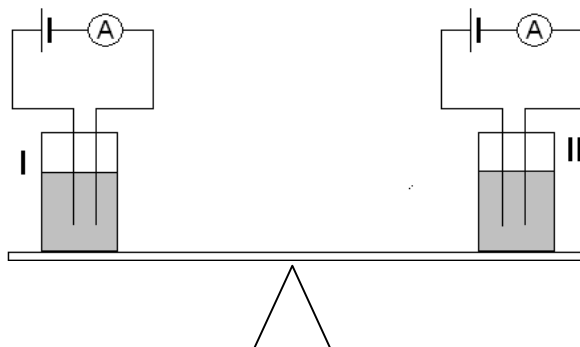
1. Zapisz w formie jonowej równania reakcji utleniania i redukcji (*a-c*).

2. Tlen może ulegać redukcji do różnych produktów, w zależności od warunków reakcji (np. rodzaju reduktora, pH roztworu). Zapisz jonowo równania połówkowych reakcji redukcji tlenu w środowisku: (*d*) obojętnym i (*e*) kwaśnym – przebiegającej jednoetapowo oraz (*f*) kwaśnym, przebiegającej dwuetapowo z wytworzeniem nadtlenu wodoru jako produktu przejściowego.

Zadanie A3

Elektroliza

Dwa identyczne naczynia elektrolityczne I i II, z taką samą ilością wody, ustawiono na szalkach wagi tak jak na schemacie.



Po dodaniu do naczyń próbek różnych substancji, ale o takich samych masach, zanurzone w roztworach (na taką samą głębokość) elektrody grafitowe o identycznej powierzchni. Elektrody nie opierają się na naczyniach elektrolitycznych, podłączone są do źródeł prądu stałego o takim samym napięciu i regulowanym natężeniu. Przeprowadzono cztery takie eksperymenty:

1. do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) K_2SO_4 , natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A;
2. do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) K_2SO_4 , natężenie prądu w pierwszym elektrolizerze wynosiło 1 A a w drugim 2A;
3. do naczynia I (lewego) dodano NaCl, a do II (prawego) $CuSO_4$, natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A
4. do naczynia I (lewego) dodano $Cu(NO_3)_2$, a do II (prawego) $Pb(NO_3)_2$, natężenie prądu wynosiło w obydwu elektrolizerach 1 A

Polecenia:

- a. Podaj równania reakcji zachodzących na elektrodach obu elektrolizerów we wszystkich czterech eksperymentach.
- b. Oblicz masy produktów wydzielonych na elektrodach po przepływie 1 milimola elektronów.
- c. Określ, jak zmieni się położenie wagi (które z naczyń opadnie) w kolejnych, opisanych wyżej eksperymentach.
- d. Oblicz, jak długo w każdym eksperymencie należy prowadzić elektrolizę, by zaobserwować zmianę położenia naczyń, zakładając 100% wydajność prądową, jeśli czułość wagi wynosi 0,002g.

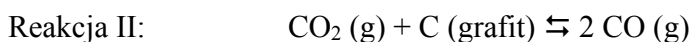
Uwaga! Odpowiedź przedstaw w formie tabeli przygotowanej zgodnie z poniższym wzorem:

Nr eksperymentu	Nr elektrolizera	Elektrolit	Natężenie prądu	Polecenie a. Reakcje elektrodowe	Polecenie b. Masa produktów na elektrodach	Polecenie c. Wskazanie które naczynie opadnie	Polecenie d. Minimalny czas obserwacji
I.	I;	NaCl;	1A	K:			
				A:			
	II;	K_2SO_4 ;	1A	K:			
				A:			

Zadanie A4

Równowaga reakcji rozkładu

Przedmiotem naszych rozważań jest rozkład termiczny węgla wapnia (kalcytu) w obecności grafitu. Przyjmujemy, że w tym układzie mogą przebiegać 2 reakcje odwracalne:



W naczyniu zamkniętym o pojemności 1200 cm^3 umieszczono próbkę kalcytu o masie $m_1 = 7,02 \text{ g}$ i grafitu o masie $m_2 = 2,00 \text{ g}$. Po usunięciu powietrza układ ogrzewano w temp. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ do osiągnięcia stałej wartości ciśnienia.

Dla uproszczenia obliczeń przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury. Ponadto można zastosować równanie stanu gazu doskonałego i zaniedbać objętość fazy stałej. Ciśnienie standardowe $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Polecenia:

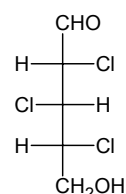
- Korzystając z danych termodynamicznych zawartych w poniższej tabeli, oblicz temperaturę rozkładu kalcytu (jest to temperatura, w której standardowa entalpia swobodna reakcji I osiąga wartość $\Delta G^\circ_1 = 0$ a ciśnienie równowagowe CO_2 wynosi 1 bar).
- Oblicz wartość stałej równowagi reakcji II w temperaturze $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Oszacuj masę nieprzereagowanego grafitu oraz stopień rozkładu kalcytu w temperaturze $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

$T = 298 \text{ K}$		
Substancja	$\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C (grafit)	0	0,0057
CO (g)	-110,5	0,1977
CO ₂ (g)	-393,5	0,2137
CaO (s)	-635,1	0,0398
CaCO ₃ (kalcyt)	-1206,9	0,0929

Zadanie A5

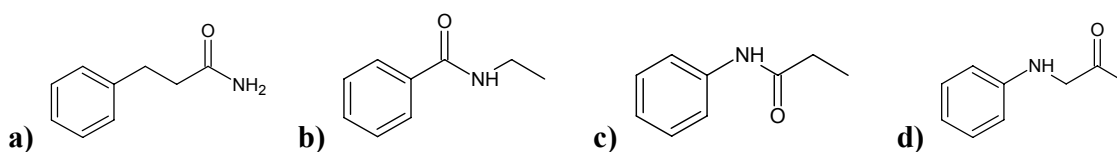
Krótki test organiczny

- W wyniku całkowitego spalania 1 mmola związku o następującym wzorze sumarycznym: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ powstaną m. in.:
a) 4 mole H_2O b) 2 mmole CO_2 c) 3 mmole CO_2 d) 8 mmoli H_2O
- Fenol reaguje z Br_2 analogicznie do:
a) aniliny b) alaniny c) propenu d) propanu
- Analiza elementarna ujawniła podany skład procentowy związku: C 47,35%, H 10,60%, O 42,05%. Jego wzór empiryczny jest więc następujący:
a) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4$ b) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ c) $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{O}$ d) $\text{C}_3\text{H}_{16}\text{O}_2$
- Które z określić jest prawdziwe w odniesieniu do cząsteczki związku o wzorze:
a) ma płaszczyzną symetrii
b) konfiguracja poszczególnych atomów węgla jest następująca 2S, 3S, 4R
c) konfiguracja poszczególnych atomów węgla jest następująca 1R, 2S, 4S
d) konfiguracja poszczególnych atomów węgla jest następująca 2R, 3S, 4S



5. Octan etylu można otrzymać w wyniku reakcji:
- kwasu metanowego z etanolem wobec kwasu siarkowego(VI)
 - kwasu etanowego z etanolem wobec NaOH
 - kwasu etanowego z metanolem wobec wobec kwasu siarkowego (VI)
 - chlorku acetylu z etanolem wobec NaOH
6. O tym, że alkohole są słabymi kwasami świadczy to, że:
- reagują z NaOH z wydzieleniem H₂O
 - reagują z kwasami karboksylowymi z wydzieleniem H₂O
 - reagują z NaHCO₃ z wydzieleniem CO₂
 - reagują z Na z wydzieleniem H₂

7. Amidem nie jest:



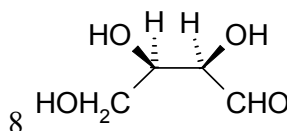
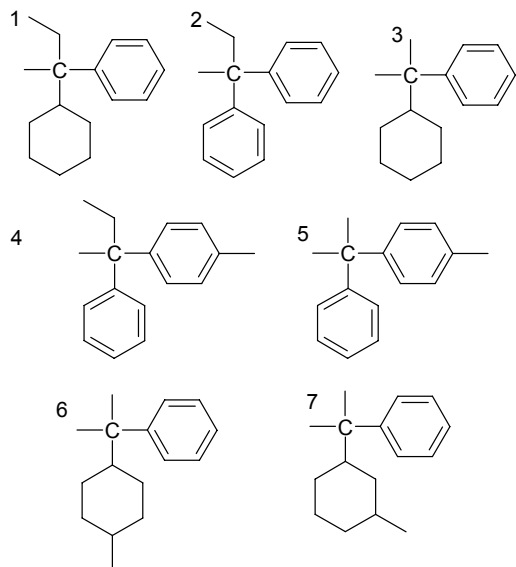
8. Wybierz prawdziwe stwierdzenie dotyczące etanu:

- reaguje z Br₂ wobec FeBr₃
- reaguje z Br₂ wobec światła
- przyłącza wodę zgodnie z regułą Markownikowa
- przyłącza wodę niezgodnie z regułą Markownikowa

Zadanie A6

Stereoizomeria

a. Spośród związków przedstawionych wzorami 1 - 7 wybierz te, które mogą występować w postaci stereoizomerów i zaznacz gwiazdką asymetryczne atomy.



- Wzór 8 przedstawia jeden ze stereoizomerów 2,3,4-trihydroksybutanal. Określ ile możliwych stereoizomerów ma ten związek.
- Narysuj po jednym enancjomerze i diastereoizomerze stereoizomeru przedstawionego za pomocą wzoru 8.
- Ustal konfigurację absolutną przedstawionego związku oraz narysowanych przez Ciebie jego stereoizomerów.

Zadanie A7

Lek mukolityczny

Prosta pochodna **X** jednego z aminokwasów naturalnych (składnika białek) stosowana jest jako lek mukolityczny - rozrzedzający wydzielinę dróg oddechowych. Wykazuje ona również pewne właściwości odtruwające, na przykład unieczynnia toksyczne metabolity paracetamolu. Skład pierwiastkowy tego związku jest następujący: C 36,80 % , H 5,56 % , N 8,58 % , O 29,41 % , S 19,65 % , a jego masa molowa jest mniejsza niż 200 g/mol. W wyniku reakcji hydrolizy **X** można otrzymać z powrotem wyjściowy aminokwas. W testach na właściwości kwasowo-zasadowe związek **X** odbarwia papierek uniwersalny zabarwiony na zielono w oparach amoniaku (miejscowa zmiana koloru papierka z zielonego na żółty), natomiast nie odbarwia papierka zabarwionego na czerwono w oparach kwasu solnego.

Podaj:

- wzór sumaryczny związku **X**;
- wzór półstrukturalny związku **X**;
- konfigurację absolutną asymetrycznego atomu węgla (*R* lub *S*).

CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Zadanie B1

Złożone równowagi jonowe

Zmieszano równe objętości (po 50 cm³) roztworu AgNO₃ o stężeniu 0,002 mol/dm³ oraz NH₃ o stężeniu 1,0 mol/dm³. Do powstałego roztworu wprowadzono jeszcze 0,02 mola HCl (przyjmij, że objętość końcowa roztworu wynosi 100 cm³).

Polecenia:

- Przeprowadź odpowiednie obliczenia i oceń, czy wytrąci się osad AgCl.
- Oblicz stężenia wszystkich jonów obecnych w roztworze.

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

Iloczyn jonowy wody: $K_w = 10^{-14}$

Iloczyn rozpuszczalności AgCl: $K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Stałe trwałości kompleksów Ag⁺ z NH₃: $\beta_1 = 2,5 \cdot 10^3$; $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^7$

Zadanie B2

Elektroliza

Dwa elektrolizery z identycznymi elektrodami platynowymi połączono szeregowo. Objętość roztworów w obydwu elektrolizerach była jednakowa i wynosiła 100 cm³.

W elektrolizerze I prowadzono elektrolizę obojętnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II), w II zakwaszonego kwasem azotowym(V) roztworu azotanu(V) miedzi(II).

Stężenie jonów metalu w drugim elektrolizerze było dwukrotnie mniejsze niż w elektrolizerze I. Elektrolizę prowadzono do całkowitego wydzielenia miedzi w elektrolizerze I.

Polecenia:

- Zapisz równania reakcji przebiegających na elektrodach w obydwu elektrolizerach w czasie procesu elektrolizy. Załóż redukcję jonów do minimalnego stopnia utlenienia oraz, że z uwagi na nadnapięcie, nie wydziela się wodór.

- b.** Oblicz całkowitą objętość gazów (w warunkach normalnych) wydzielających się podczas elektrolizy trwającej 2 minuty dłużej ponad czas wymagany do pełnego wydzielenia 63,5 mg miedzi w I elektrolizerze prądem o natężeniu 1 A.
- c.** Oblicz, jakie będzie stężenie jonów wodorowych w obydwu elektrolizerach po zakończeniu procesu opisanego w punkcie **b.**, skoro wiadomo, że wyjściowe stężenie kwasu w elektrolizerze II wynosiło $0,025 \text{ mol/dm}^3$.
- d.** Zaproponuj oznaczenie stężenia roztworu NaOH mając do dyspozycji roztwór siarczanu miedzi, elektrolizer z elektrodami platynowymi, wagę analityczną oraz odpowiedni wskaźnik.

Zadanie B3

Chemiczna amplifikacja sygnału analitycznego

Pojęcie amplifikacji powszechnie kojarzone jest z namnażaniem (PCR) DNA w genetyce, czyli zwielokrotnieniem liczby łańcuchów DNA. W chemii analitycznej określenie to stosuje się do takiej procedury, w której z jednego mola oznaczanej substancji (w wyniku kilku następujących po sobie reakcji) powstaje więcej niż 1 mol produktu, będącego źródłem sygnału analitycznego. Stosunek liczby moli produktu uzyskanego w reakcji amplifikowanej do liczby moli analitu nosi nazwę współczynnika amplifikacji.

Przykład I: Chemiczne wzmocnienie (amplifikacja) stosowane jest w metodzie spektrofotometrycznego oznaczania śladowych ilości jonów jodkowych. Jony jodkowe można utlenić do jodu np. żelazem(III). W metodzie amplifikowanej jony jodkowe utlenia się do jonów jodanowych(V) za pomocą wody bromowej. Nadmiar bromu usuwa się przez wygotowanie. Utworzone jony jodanowe(V) reagują z kolei z dodanymi w nadmiarze jonami jodkowymi wytwarzając jod, który po wyekstrahowaniu chloroformem można oznaczać spektrofotometrycznie. Ekstrakcyjnie wydzielony jod można zredukować za pomocą siarczanu(IV) do jodków i ponownie przeprowadzić amplifikację.

Przykład II: W analizie miareczkowej o amplifikacji chemicznej można mówić wtedy, gdy dzięki zastosowanej procedurze analitycznej na 1 mol analitu przypada kilka moli titranta, co ma miejsce w reakcjach redoks (stechiometria reakcji). Przykładem takiego postępowania może być oznaczanie chromu w stali.

Po rozpuszczeniu stali, do utlenienia chromu używa się stężonego kwasu chlorowego(VII). Kwas ten jest wygodnym utleniaczem, gdyż jego nadmiar nie przeszkadza w oznaczaniu, bo po rozcieńczeniu wodą traci właściwości utleniające, a produkt redukcji, chlor, usuwa się przez wygotowanie. Chrom jest utleniany do chromu(VI), który może być odmiareczkowany za pomocą mianowanego roztworu żelaza(II) wobec ferroiny jako wskaźnika.

Odważkę stali o masie $0,3276 \text{ g}$ umieszczono w zlewce o poj. 250 cm^3 i roztworzono w 20 cm^3 kwasu siarkowego(VI) (1+3), dodając pod koniec 2 cm^3 kwasu azotowego, po czym odparowano ostrożnie do białych dymów. Po ostudzeniu dodano 10 cm^3 70% kwasu chlorowego(VII) i ponownie odparowano do białych dymów. Zlewkę przykryto szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano dalej przez 30 min. Po ostudzeniu ostrożnie rozcieńczono wodą i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o poj. 250 cm^3 . Pobrano $50,0 \text{ cm}^3$ badanego roztworu i miareczkowano roztworem soli żelaza(II) o stężeniu $0,0500 \text{ mol/dm}^3$ zużywając $13,65 \text{ cm}^3$.

Polecenia:

- a.** Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas oznaczeń opisanych w przykładach I i II. Podaj współczynniki amplifikacji dla obu metod.
- b.** Podaj molowy współczynnik absorpcji oznaczania jonów jodkowych wspomnianymi metodami, skoro wiadomo, że molowy współczynnik absorpcji roztworu jodu w chloroformie wynosi $900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
- c.** Oblicz, jaka jest procentowa zawartość chromu w badanej stali.

Zadanie B4

Związki siarki

Do kolby zawierającej 40 cm³ bezwodnego etanolu wprowadzono 1,173 g metalicznego potasu i mieszano do uzyskania klarownego roztworu, po czym przez kilka minut przez kolbę przepuszczano osuszony siarkowodór. Następnie otrzymany roztwór podzielono na dwie części.

Do jednej z nich dodano eter etylowy. Wydzielone, białe kryształy związku **A** odsączono, przemyto eterem, wysuszono i poddano analizie elementarnej. Zawartość potasu w związku **A** wynosiła 54,17 %_{mas}.

Do drugiej porcji roztworu dodano 0,962 g sproszkowanej siarki i ogrzewano przez około godzinę. Klarowny roztwór zatężono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone pomarańczowo-czerwone kryształy soli potasowej **B** odsączono, przemyto etanolem i wysuszono nad P₂O₅. Masa osadu wyniosła 1,127 g. Analiza wykazała, że zawartość potasu w związku **B** wynosi 32,78 %_{mas}, natomiast siarki 67,22 %_{mas}.

Ze względu na bardzo dużą higroskopijność związków **A** i **B** wszystkie opisane wyżej czynności wykonano w atmosferze azotu.

Polecenia:

- Podaj wzory związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej wszystkie równania reakcji prowadzące do otrzymania soli **A** i **B**.
- Podaj w formie jonowej równanie reakcji, której równowaga ustala się w wodnym roztworze związku **A**.
- Zaproponuj budowę przestrzenną anionu soli **B**.
- Zakładając, że wszystkie reakcje otrzymywania soli **B** zachodzą ilościowo, oblicz wydajność procesu krystalizacji.

W obliczeniach załóż, że wszystkie reakcje zachodzą ilościowo oraz przyjmij następujące wartości mas molowych:

H – 1,01 g/mol; C – 12,01 g/mol, O – 16,00 g/mol, S – 32,07 g/mol, K – 39,10 g/mol

Zadanie B5

Dyfraktometria proszkowa

Podstawą dyfraktometrii rentgenowskiej jest zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej. „Odbicie” promieni X następuje na skutek interferencji promieniowania wzbudzonego na poszczególnych atomach ciała krystalicznego i dlatego nazywane jest odbiciem interferencyjnym. Zachodzi ono od zespołu równoległych płaszczyzn sieciowych ($h k l$) o odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} .

Warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej opisuje równanie Braggów–Wulfa: $n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$.

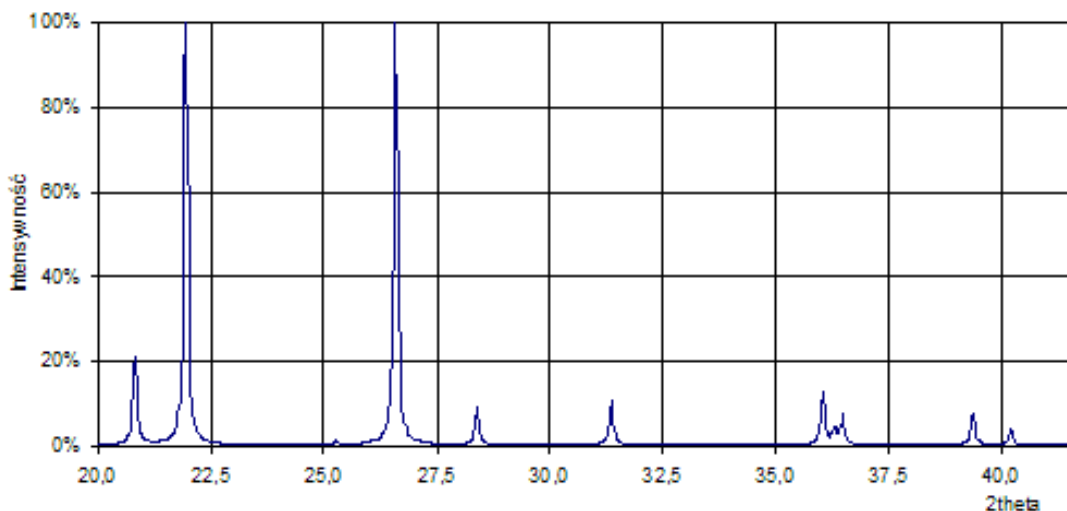
Korzystając z tego równania, znając długość fali λ i odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} , można obliczyć kąty odbicia θ (liczba n nosi nazwę rzędu odbicia i może przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych 1, 2, ...). Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} są ściśle związane z parametrami komórki elementarnej i na przykład dla układu tetragonalnego zależność ta jest następująca (tzw. równanie kwadratowe):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \text{ gdzie } a \text{ i } c - \text{parametry komórki elementarnej.}$$

Dyfraktometria rentgenowska jest techniką umożliwiającą badania szerokiego zakresu materiałów, głównie w postaci ciał stałych. Podstawowymi obszarami zastosowań tej techniki jest analiza jakościowa i ilościowa materiałów polikrystalicznych oraz badania strukturalne.

Polecenia:

- Wyznacz odległość między płaszczyznami (1 1 1), wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ daje refleks drugiego rzędu pod kątem $\theta = 55,4^\circ$.
- Na poniższym rysunku przedstawiono dyfraktogram proszkowy (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) próbki **A** otrzymanej po ogrzaniu bezpostaciowej krzemionki do temperatury 1500°C i powolnym jej ochłodzeniu do temperatury pokojowej.



Zidentyfikuj fazy krystaliczne wchodzące w skład próbki **A** korzystając z zamieszczonych poniżej stabilizowanych danych wzorców rentgenowskich trzech odmian polimorficznych dwutlenku krzemu.

Kwarc, odmiana heksagonalna

d / \AA	4,267	3,348	2,460	2,285	2,241	2,130	1,984	1,823
Intensywność /%	16	100	9	8	4	6	4	13
(h k l)	(1 0 0)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 0 2)	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 0 1)	(1 1 2)

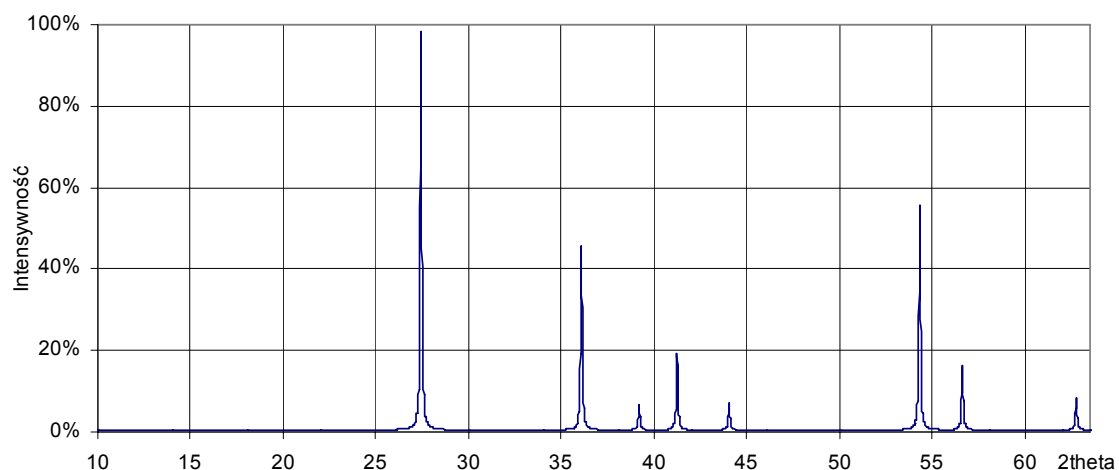
Krystobalit, odmiana tetragonalna

d / \AA	4,055	3,517	3,140	2,847	2,486	2,473	2,342	2,225
Intensywność /%	100	1	8	9	13	4	1	1
(h k l)	(1 0 1)	(1 1 0)	(1 1 1)	(1 0 2)	(2 0 0)	(1 1 2)	(2 0 1)	(2 1 0)

Stiszowit, odmiana tetragonalna

d / \AA	2,957	2,247	2,088	1,980	1,868	1,529	1,478	1,333
Intensywność /%	100	22	1	38	12	37	11	7
(h k l)	(1 1 0)	(0 1 1)	(0 2 0)	(1 1 1)	(1 2 0)	(1 2 1)	(2 2 0)	(0 0 2)

- Jedną z odmian polimorficznych dwutlenku tytanu jest rutyl, który jest izotypowy (izostrukturalny) z stiszowitem. Wyznacz parametry sieciowe oraz objętość komórki elementarnej rutylu na podstawie obrazu dyfrakcyjnego przedstawionego poniżej.



Uwaga: Położenia refleksów należy wyznaczyć z dokładnością do $\pm 0,1^\circ$.

Zadanie B6

Równowaga ekstrakcyjna

W temperaturze 298 K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ fenol – woda – benzen. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i benzenową. Oznaczono stężenie fenolu w poszczególnych fazach. Doświadczenie powtórzono z innymi ilościami składników. Otrzymane równowagowe stężenia fenolu, c_w – w fazie wodnej i c_b – w fazie benzenowej, podaje poniższa tabelka.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$C_w/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	101,3	366,0
$C_b/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	279,0	2978,0

Przeprowadzono również badania magnetycznego rezonansu jądrowego, które wykazały, że fenol w wodzie występuje w postaci monomerów, natomiast w fazie benzenowej w znacznym stopniu asocjuje tworząc dimery.

Polecenia:

- Oblicz współczynnik podziału fenolu między fazę benzenową i wodną;
- Oblicz stałą równowagi reakcji dimeryzacji: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$;
- Spróbuj wyjaśnić dlaczego fenol pozostaje w postaci monomerów w wodzie, a ulega dimeryzacji w benzenie.

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

Zadanie B7

Peptydy i ich sekwencje

Analizowano pewien peptyd **Y** o nieznannej sekwencji. Przeprowadzono kilka podstawowych prób i okazało się, że:

- peptyd **Y** nie ulega degradacji Edmana, ani reakcji z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem;
- peptyd **Y** zbudowany jest z 7 reszt aminokwasowych: 2Ala, 2Gly, Leu, Val i Tyr lub Phe;

- w wyniku działania chymotrypsyną na peptyd **Y** otrzymuje się produkt **X**;
- produkt **X** ulega reakcji z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem, a po hydrolizie otrzymuje się pochodną Gly;
- częściowa hydroliza peptydu **Y** doprowadziła do wyizolowania krótszych fragmentów o następujących masach: 174 g/mol, 202 g/mol, 222 g/mol, 236 g/mol. Ponadto część wyizolowanych fragmentów poddano sekwencjonowaniu i otrzymano: Val-Leu-Ala, Gly-Ala-Gly

Polecenia:

- Uzasadnij obserwacje dotyczące degradacji Edmana i reakcji z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem
- Podaj sekwencję badanego peptydu wraz z krótkim uzasadnieniem

Zadanie B8

Pochodne aminokwasów naturalnych

Od wielu lat prowadzone są badania nad systemem dostarczania leków (ang. DDS - drug delivery system) do miejsca działania. Jednym ze sposobów jest umieszczanie leku w polimerze, który pęcznieje lub kurczy się zależnie od pH środowiska. Do otrzymania jednego z takich żeli wykorzystano związek **X**, pochodną pewnego naturalnego aminokwasu **A**, którego pI wynosi 9,74. Wiadomo, że związek **X**:

- wykazuje fioletową barwę w próbie z ninhydryną;
- ulega reakcji z chlorkiem acetylu wobec trietyloaminy;
- ulega reakcji z metanolem wobec chlorku tionylu;
- ma masę molową równą 200 g/mol;
- w widmie IR ma 2 różne pasma pochodzące od grup karbonylowych.

Ponadto roztwór związku **X** odbarwia wodę bromową oraz roztwór KMnO₄ na zimno, ale nie daje pozytywnego wyniku próby Tollensa.

Związek **X** można otrzymać w wyniku dwóch następujących po sobie reakcji: w pierwszej z nich substratem jest aminokwas **A** z zablokowaną grupą α-aminową, natomiast druga reakcja polega na usunięciu grupy zabezpieczającej.

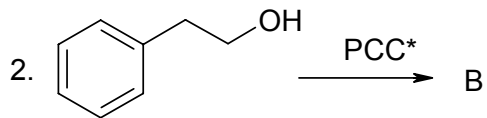
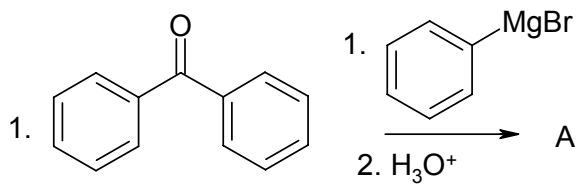
Polecenia:

- Podaj wzór strukturalny lub półstrukturalny związku **X** (bez zaznaczanie stereochemii), jeśli wiadomo, że 2 mmole aminokwasu **A** reagują z 0,33 g chlorku acetylu wobec trietyloaminy (do reakcji wzięto 5% molowych nadmiaru chlorku kwasowego).
- Podaj schematy reakcji związku **X** z Br₂ oraz chlorkiem acetylu wobec trietyloaminy (bez zaznaczanie stereochemii).
- Podaj prawdopodobny schemat otrzymywania pochodnej związku **X** w reakcji aminokwasu **A** z zablokowaną grupą α-aminową oraz drugiego potrzebnego komponentu.
- Wyjaśnij, w jaki sposób związek **X** można wbudować w strukturę polimeru (żelu), tak by tylko w niewielkim stopniu zmieniły się właściwości kwasowo-zasadowe **X**.

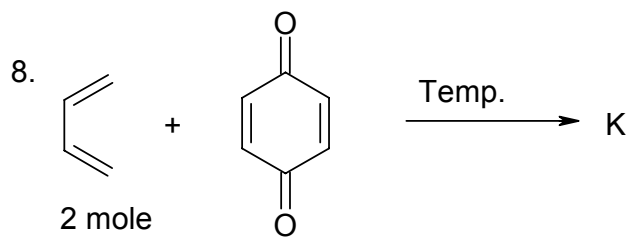
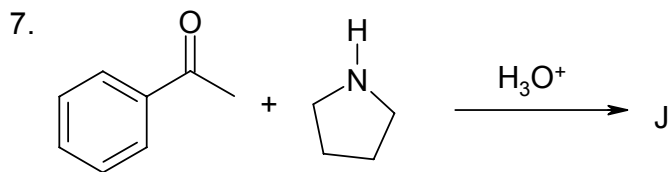
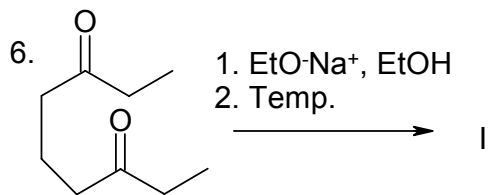
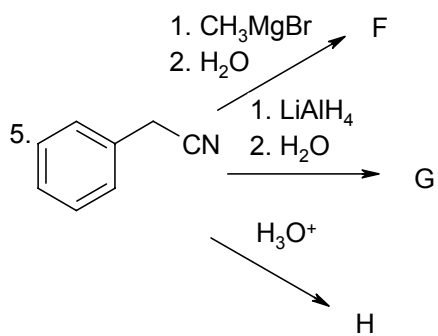
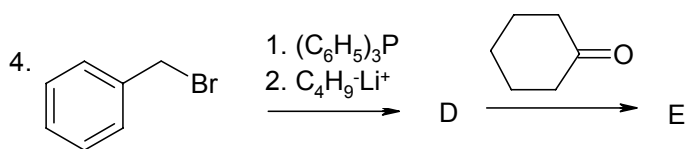
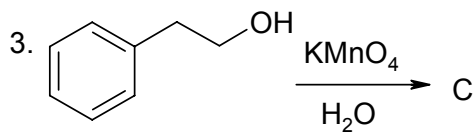
Zadanie B9

Reakcje organiczne

Narysuj wzory produktów reakcji opisanych poniższymi schematami:



* PCC = chlorochromian pirydyny
 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}][\text{CrO}_3\text{Cl}]$



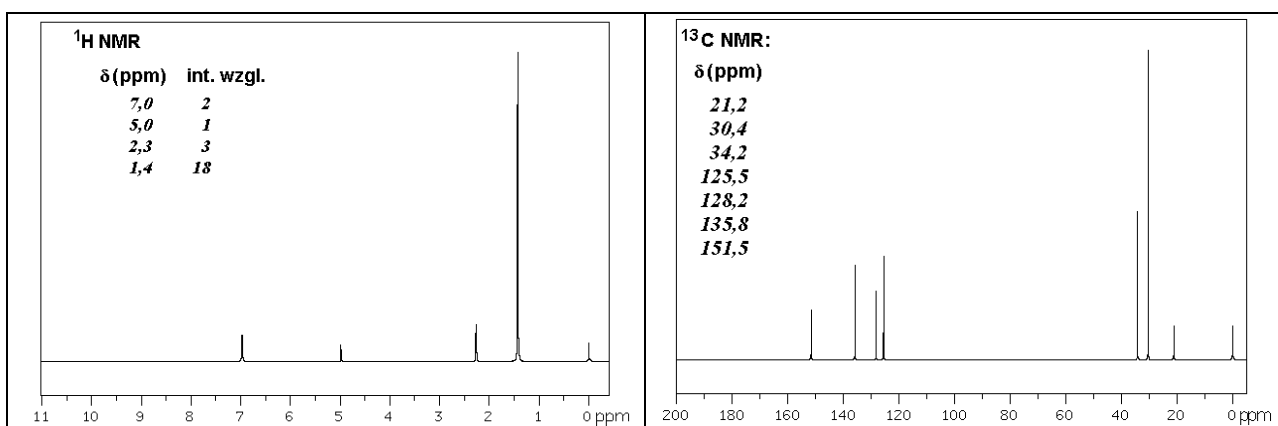
Zadanie B10

Dodatek spożywczy

Związek **X** - jeden z dodatków konserwujących do żywności, farmaceutyków i kosmetyków, otrzymuje się z *p*-krezolu (4-metylofenolu) w reakcji z *t*-butanolem albo 2-metylopropenem w obecności kwasu siarkowego(VI).

Związek **X** zawiera 81,76 % węgla, 10,98 % wodoru, a resztę stanowi tlen. Gdy zsyntetyzowano go po raz pierwszy w latach czterdziestych XX w chemicy nie byli pewni jego budowy, ponieważ metoda NMR w tamtym czasie nie była jeszcze znana (*zjawisko różnych przesunięć chemicznych dla różnych protonów zaobserwowano w 1950 r., a pierwsze ogólnodostępne spektrometry o niskiej rozdzielczości pojawiły się w drugiej połowie lat pięćdziesiątych*). Próby chemiczne z tym związkiem nie wykazywały obecności grupy fenolowej, na przykład nie rozpuszczał się on w alkaliach. Chemicy wnioskowali, że podstawienie nastąpiło w grupie OH.

Obecnie analiza widm ^1H i ^{13}C NMR związku **X** pozwala na jednoznaczne określenie jego struktury. Widma te wyglądają następująco:



Polecenia:

- Ustal, jaki jest wzór sumaryczny związku **X**.
- Zaproponuj wzór strukturalny związku **X** biorąc pod uwagę tylko próby chemiczne. Oceń, który z efektów kierujących (w reakcjach podstawienia elektrofilowego) przeważa: grupy OH czy CH_3 .
- Podaj wzór strukturalny **X** ustalony na podstawie analizy widm NMR.
- Podaj pełną interpretację widma ^1H NMR;
- Podaj pełną interpretację widma ^{13}C NMR;
- Wyjaśnij dlaczego próby chemiczne nie wykazują obecności grupy fenolowej w cząsteczce związku **X**.

Rozwiązania zadań etapu wstępnego

CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

Rozwiązanie zadania A1

a. Jon CO_3^{2-} jest słabą zasadą Brønsteda, uczestniczącą w reakcji z wodą:



Uwalniające się jony OH^- nadają roztworowi *odczyn zasadowy*.

Można pominąć udział reakcji protonowania jonów HCO_3^- ze względu na dużą różnicę stałych dysocjacji H_2CO_3 i HCO_3^- ; w rezultacie pomijamy udział stałej K_a dla H_2CO_3 .

Stała równowagi reakcji protonowania CO_3^{2-} to $K_b = 10^{-14} / K_a(\text{HCO}_3^-) = 2 \cdot 10^{-4}$

$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$. Można przyjąć, że $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$ oraz (ze względu na małą wartość

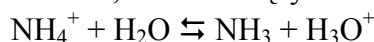
K_b): $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$.

Po podstawieniu do równania otrzymamy: $K_b = [\text{OH}^-]^2 / 0,10$, stąd $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Obliczone stężenie jest dużo mniejsze od wyjściowego stężenia jonów węglanowych, co potwierdza powyższe założenie $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$.

Stożenie protonowania jonów CO_3^{2-} wynosi: $[\text{OH}^-] / 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} / 0,10 = 0,04$.

$\text{pOH} = -\log(4 \cdot 10^{-3}) = 2,4$, stąd $\text{pH} = 14 - 2,4$, czyli $\text{pH} = 11,6$.

b. Jony NH_4^+ są słabym kwasem Brønsteda, uczestniczącym w reakcji z wodą:



Uwalniające się jony H_3O^+ nadają roztworowi *odczyn kwaśny*. Stała równowagi tej reakcji to K_a dla jonów NH_4^+ , $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$:

$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$. Można przyjąć, że $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$ oraz (ze względu na małą wartość

K_a), $[\text{NH}_4^+] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$.

Po podstawieniu do równania otrzymamy: $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / 0,10$, stąd $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Otrzymane stężenie jest dużo mniejsze od wyjściowego stężenia jonów amonowych, co potwierdza powyższe założenie $[\text{NH}_4^+] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$. Stożenie dysocjacji jonów NH_4^+ wynosi: $[\text{H}_3\text{O}^+] / 0,1 = 8 \cdot 10^{-6} / 0,10 = 8 \cdot 10^{-5}$.

$\text{pH} = -\log(8 \cdot 10^{-6})$, czyli $\text{pH} = 5,1$.

c. Stężenie kwasu HCl jest 100 razy mniejsze niż stężenie jonów H_3O^+ pochodzące z dysocjacji wody (10^{-7} mol/dm^3). W rezultacie $\text{pH} = 7$, czyli *odczyn jest obojętny*.

d. W roztworze KCl ani jony K^+ , ani Cl^- nie ulegają reakcjom kwasowo-zasadowym z wodą, w więc roztwór ten ma *odczyn obojętny*, $\text{pH} = 7$.

e. Roztwór zawiera sprzężoną parę kwas / zasada: $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ uczestniczącą w równowadze:

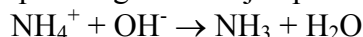


opisywanej stałą równowagi dysocjacji K_a dla HCO_3^- .

$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$, po przekształceniu: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$.

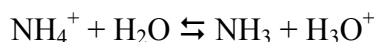
Po podstawieniu: $[\text{HCO}_3^-] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,10 \text{ mol/dm}^3$ oraz $K_a = 5 \cdot 10^{-11}$, otrzymujemy $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 10,5$; uzyskano *odczyn zasadowy*.

f. Po zmieszaniu NH_4NO_3 z NaOH przebiegnie reakcja opisana równaniem:



W rezultacie, po zakończeniu reakcji (przebiegającej z nadmiarem NH_4NO_3), w roztworze będzie obecna sprzężona para kwas / zasada: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Liczba moli powstałego NH_3 jest praktycznie równa liczbie moli wprowadzonego NaOH , czyli:

$[\text{NH}_3] = 0,02 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_4^+] = (0,10 - 0,02) \text{ mol/dm}^3 = 0,08 \text{ mol/dm}^3$. Sprzężona para uczestniczy w równowadze:



opisywanej stałą równowagi dysocjacji K_a dla NH_4^+ :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}, \text{ po przekształceniu: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Po podstawieniu: $[\text{NH}_4^+] = 0,08 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NH}_3] = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ oraz $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$, otrzymujemy $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 8,7$; uzyskano *odczyn zasadowy*.

g. Dla wodorotlenku magnezu można zapisać równowagę rozpuszczania / wytrącania osadu:



opisywaną iloczynem rozpuszczalności: $K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$.

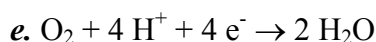
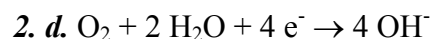
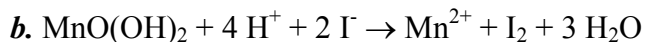
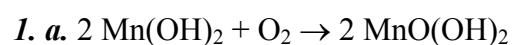
Przyjmując, że rozpuszczalność molowa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wynosi S , można zapisać:

$[\text{Mg}^{2+}] = S$, $[\text{OH}^-] = 2S$, w rezultacie: $K_{s0} = S(2S)^2 = 4S^3$. Po podstawieniu $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$ i przekształceniu otrzymamy $S = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Ponieważ $[\text{OH}^-] = 2S$, stąd $[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

$\text{pOH} = -\log(4 \cdot 10^{-4}) = 3,4$; stąd $\text{pH} = 14 - 3,4$, czyli $\text{pH} = 10,6$; uzyskano *odczyn zasadowy*.

Rozwiązanie zadania A2



Rozwiązanie zadania A3

Nr eksperymentu Nr elektrolizera Elektrolit Natężenie prądu	Polecenie a. Reakcje elektrodowe	Polecenie b. Masa produktów na elektrodach	Polecenie c. Wskazanie które naczynie opadnie	Polecenie d. Minimalny czas obserwacji	
1.	I NaCl 1A	K: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Wodór, 1mg	opadnie	7 s
		A: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	Chlor 35,5 mg		
	II K ₂ SO ₄ 1A	K: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	Wodór, 1mg		
		A: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Tlen; 8 mg		
2.	I NaCl 1A	K: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Wodór, 1mg	opadnie	10,5 s
		A: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	Chlor, 35,5 mg		
	II K ₂ SO ₄ 2A	K: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	Wodór, 2mg		
		A: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Tlen, 16 mg		
3.	I NaCl 1A	K: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	Wodór, 1mg	opadnie	59,5 s
		A: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	Chlor 35,5 mg		
	II	K: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}$	Miedź 31,8mg		

	CuSO₄ 1A	A: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	Tlen, 8 mg		
4.	I Cu(NO₃)₂ 1A	K: $2\text{Cu}^{2+} + 4e \rightarrow 2\text{Cu}$	Miedź, 31,8mg	opadnie	2,5 s
		A: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	Tlen, 8 mg		
	II Pb(NO₃)₂ 1A	K: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	brak		
		A: $4\text{Pb}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{PbO}_2 + 16\text{H}^+ + 8e$	PbO ₂ 119,6mg		

Komentarz do rozwiązania zadania 3A

Różnica mas produktów wydzielonych w elektrolizerze prawym i lewym musi wynieść 2 mg, by szalka wagi zmieniła położenie. Ubytek masy może nastąpić na skutek wydzielenia produktów gazowych, jak i stałych na elektrodach w czasie elektrolizy.

- Przepływ 1 milimola elektronów (ładunku 96,5 C lub prądu o natężeniu 1 A przez 96,5 s) powoduje wydzielenie w elektrolizerze I ½ milimola wodoru i ½ milimola chloru. W elektrolizerze II - 1 milimol elektronów wydziela ½ milimola wodoru i ¼ milimola tlenu. Daje to zmniejszenie masy lewego naczynia elektrolitycznego o 36,45 mg, a prawego o 9 mg, tak więc różnica masy wynosi 27,45 mg. By wystąpiła zauważalna zmiana masy powinno przepłynąć 0,073 milimola elektronów. Tak więc po 7 s prawe naczynie (II) opadnie.
- Przepływowi 1 milimola elektronów w elektrolizerze I towarzyszy wydzielenie ½ milimola wodoru i ½ milimola chloru. W tym samym czasie w elektrolizerze II 2 milimole elektronów wydzielają 1 milimol wodoru i 1/2 milimola tlenu. Daje to zmniejszenie masy lewego naczynia elektrolitycznego o 36,45 mg, a prawego o 18 mg, co daje różnicę masy 18,45 mg. W ciągu jednej sekundy pojawia się różnica masy 0,191 mg, więc różnica 2 mg zostanie osiągnięta po 10,5 s i wtedy także prawe naczynie (II) opadnie.
- Przepływ 1 milimola elektronów powoduje wydzielenie w elektrolizerze I ½ milimola wodoru i ½ milimola chloru. W elektrolizerze II 1 milimol elektronów wydziela ½ milimola miedzi i ¼ milimola tlenu. Daje to zmniejszenie masy lewego naczynia elektrolitycznego o 36,45 mg, a prawego o $\frac{1}{2} \cdot 63,54 + \frac{1}{4} \cdot 32 = 39,8$ mg, tak więc różnica masy wynosi -3,35 mg. By wystąpiła zauważalna zmiana masy powinno przepłynąć 0,62 milimola elektronów. Tak więc po 59,5 s lewe naczynie (I) opadnie.
- Przepływowi 1 milimola elektronów towarzyszy wydzielenie w elektrolizerze I ½ milimola miedzi i ¼ milimola tlenu. W elektrolizerze II 1 milimol elektronów wydziela ½ milimola ditlenku ołowiu(IV). Daje to zmniejszenie masy lewego naczynia elektrolitycznego o $\frac{1}{2} \cdot 63,54 + \frac{1}{4} \cdot 32 = 39,8$ mg, a prawego o $\frac{1}{2} \cdot 239,19 = 119,6$ mg, tak więc różnica masy wynosi -79,8 mg. By wystąpiła zauważalna zmiana masy powinno przepłynąć 0,025 milimola elektronów. Tak więc po 2,5 s lewe naczynie (I) opadnie.

Rozwiązanie zadania A4

a. $\Delta G^{\circ}_I = \Delta H^{\circ}_r - T \Delta S^{\circ}_r = 0$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{CaO}) + \Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{CO}_2) - \Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{CaCO}_3) - T [S^{\circ}_m(\text{CaO}) + S^{\circ}_m(\text{CO}_2) - S^{\circ}_m(\text{CaCO}_3)] =$$

$$= -635,1 + (-393,5) - (-1206,9) - T_r \cdot (0,0398 + 0,2137 - 0,0929) = 178,3 - T_r \cdot 0,1606 = 0$$

$$T_r = \underline{1110 \text{ K}}$$

b. Obliczamy wartość standardowej entalpii swobodnej reakcji II w temp. 800 °C

$$\Delta G^{\circ}_{\text{II}} = \Delta H^{\circ}_r - T \Delta S^{\circ}_r =$$

$$= 2 \Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{CO}) - \Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{CO}_2) - \Delta H^{\circ}_{\text{tw}}(\text{C(grafit)}) - T [2 S^{\circ}_m(\text{CO}) - S^{\circ}_m(\text{CO}_2) - S^{\circ}_m(\text{C(grafit)})] =$$

$$= 2 \cdot (-110,5) - (-393,5) - 0 - (800 + 273,15) \cdot (2 \cdot 0,1977 - 0,2137 - 0,0057) = -16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Obliczamy wartość stałej równowagi:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{II}} = -RT \ln K_{\text{II}} \quad K_{\text{II}} = \exp(-\Delta G^{\circ}_{\text{II}}/RT) \quad K_{\text{II}} = \underline{6,26}$$

c. Stała równowagi reakcji I jest określona przez ciśnienie równowagowe CO₂:

$$K_I = p(\text{CO}_2)/p^\circ$$

W temp. $T_r = 1110 \text{ K}$ $K_I = 1$, więc $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$

Dla $T = 800 \text{ }^\circ\text{C} = 1073,15 \text{ K} < T_r$ ciśnienie równowagowe CO_2 jest niższe:

$$\Delta G^\circ_1 = 178,3 - 1073,15 \cdot 0,1606 = 5,95 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_I = \exp(-\Delta G^\circ_1 / RT) = 0,513$$

$$p(\text{CO}_2) = 0,51 \text{ bar}$$

$$n(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) \cdot V/RT = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Jednocześnie CO_2 jest w równowadze z grafitem i CO :

$$K_{II} = \frac{(p_{\text{CO}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{CO}_2} / p^\circ)}$$

$$p(\text{CO}) = [K_{II} \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p^\circ]^{1/2} = 1,79 \text{ bar}$$

$$n(\text{CO}) = p(\text{CO}) \cdot V/RT = 24,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ze stechiometrii reakcji wynika, że źródłem połowy CO jest grafit, a drugiej połowy CO_2 , który z kolei pochodził z rozkładu kalcytu.

Reakcji uległo więc $0,5 n(\text{CO}) \cdot M(\text{grafit}) = 12,05 \cdot 10^{-3} \cdot 12,01 = 0,14 \text{ g}$ grafitu

Pozostało $2,00 - 0,14 = 1,86 \text{ g}$ grafitu.

Początkowa liczba moli kalcytu:

$$n(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3)/M(\text{CaCO}_3) = 7,02/100,09 = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Stopień rozkładu CaCO_3 wynosi:

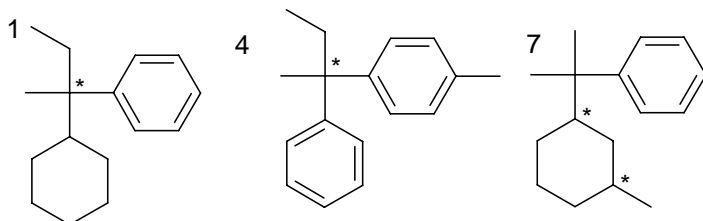
$$[n(\text{CO}_2) + 0,5 n(\text{CO})] / n(\text{CaCO}_3) = (6,9 + 12,05) \cdot 10^{-3} / (7,02 \cdot 10^{-2}) = \underline{0,27}$$

Rozwiązanie zadania A5

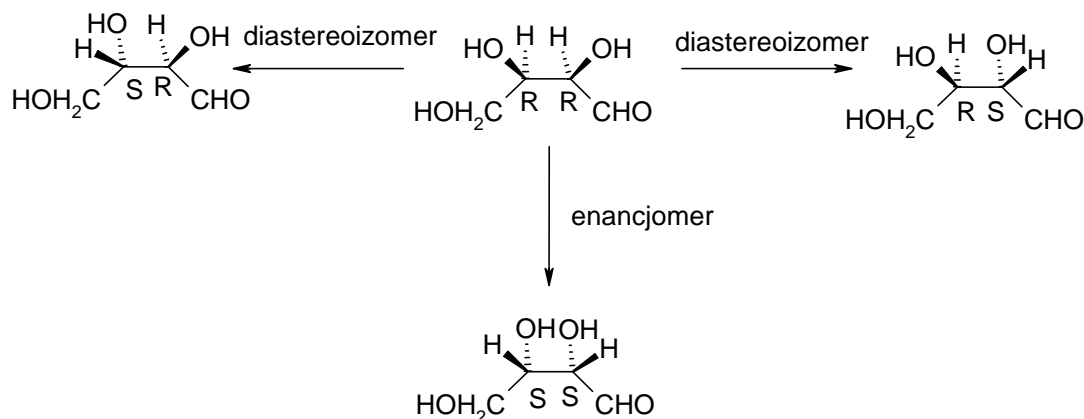
1. c), 2. a), 3. b), 4. b), 5. d), 6. d), 7. d), 8. b)

Rozwiązanie zadania A6

a.



b. c. d. 2,3,4-trihydroksybutanal może występować w postaci 4 stereoizomerów:



Rozwiązanie zadania A7

a. Wyznaczamy wzór sumaryczny związku:

36,8 / 12 : 5,56 / 1 : 8,58 / 14 : 29,41 / 16 : 19,65 : 32 = 3,07 : 5,56 : 0,61 : 1,84 : 0,61 \cong
5 : 9 : 1 : 3 : 1.

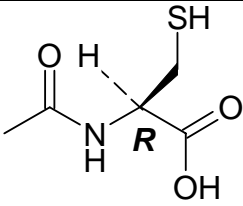
Wzór elementarny (i równocześnie sumaryczny) związku **X**: C₅H₉NO₃S.

Związek zawiera siarkę, więc może być pochodną cysteiny (C₃H₇NO₂S) lub metioniny (C₅H₁₁NO₂S). (Cystynę wykluczamy, ponieważ ma większą masę molową od 200 g/mol.)

Porównujemy wzór sumaryczny pochodnej **X** ze wzorami tych aminokwasów.

Jak widać, **X** ma więcej atomów węgla, wodoru i tlenu niż cysteina (różni się od niej o C₂H₂O), natomiast w porównaniu z metioniną ma jeden atom tlenu więcej i dwa atomy wodoru mniej. Gdyby więc związek **X** był pochodną metioniny, powstawałby w wyniku reakcji utleniania tego aminokwasu. Z takiego produktu nie można byłoby w wyniku hydrolizy z powrotem uzyskać metioniny. Wniosek: szukany związek **X** to pochodna cysteiny.

Testy kwasowości wykazują, że w pochodnej **X** nie ma wolnej grupy aminowej (brak reakcji z kwasem solnym), a więc pochodna została utworzona w reakcji grupy aminowej aminokwasu. Jedyna możliwość to reszta acetylowa (-COCH₃) wprowadzana do aminokwasu w wyniku reakcji acetylowania. Izomeryczną, hipotetyczną grupę -CH₂-CHO wykluczamy, gdyż wtedy zachowane byłyby właściwości zasadowe azotu.

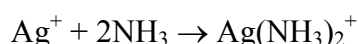
b. Wzór półstrukturalny X :	c. Wzór konfiguracyjny:
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{SH} \\ \parallel \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \text{(acetylcysteina)} \end{array}$	

Konfiguracja *R* w cysteinie stanowi wyjątek wśród aminokwasów, wszystkie pozostałe, białkowe aminokwasy mają konfigurację absolutną *S* (w systemie nazewnictwa **DL** wszystkie aminokwasy białkowe mają konfigurację **L**).

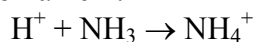
CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

Rozwiązanie zadania B1

a. Po zmieszaniu roztworów utworzą się kompleksy jonów srebra z amoniakiem, przy czym ze względu na znacznie większą wartość stałej trwałości β_2 w porównaniu z β_1 dominującą formą będzie Ag(NH₃)₂⁺:



Wprowadzony HCl przereaguje z amoniakiem:



Przyjmując, że dominującą formą srebra(I) w roztworze po zmieszaniu będzie Ag(NH₃)₂⁺, stężenie tego kompleksu wyniesie: [Ag(NH₃)₂⁺] = 0,002 mol/dm³ · 0,05 dm³ / 0,1 dm³ = 0,001 mol/dm³.

Stężenie NH₃ (po uwzględnieniu reakcji z H⁺ i Ag⁺ wyniesie: (1,0 mol/dm³ · 0,05 dm³ - 0,02 mola - 2 · 0,001 mol/dm³ · 0,1 dm³) / 0,1 dm³ = 0,3 mol/dm³.

$$\text{Stała trwałości kompleksu, } \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 2,5 \cdot 10^7$$

Z powyższego równania można wyznaczyć stężenie jonów Ag⁺:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,001}{2,5 \cdot 10^7 (0,3)^2} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Sprawdzamy, czy wytrąci się osad AgCl, tzn. czy iloczyn stężeń $[Ag^+][Cl^-] > K_{s0}$.

$[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$, stężenie Cl^- (od HCl): $[Cl^-] = 0,02 \text{ mole} / 0,1 \text{ dm}^3 = 0,2 \text{ mol/dm}^3$.

$[Ag^+][Cl^-] = 8 \cdot 10^{-11} < K_{s0}$, czyli osad AgCl nie wytrąci się w tych warunkach.

b. Ze wzoru na stałą trwałości $\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$, można wyznaczyć stężenie $Ag(NH_3)^+$:

$$[Ag(NH_3)^+] = \beta_1 [Ag^+] [NH_3] = 2,5 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 10^{-10} \cdot 0,3 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Po wprowadzeniu HCl do roztworu zawierającego amoniak powstał bufor NH_4^+ / NH_3 , gdzie liczba moli powstałych jonów NH_4^+ jest równa liczbie moli wprowadzonego HCl.

W rezultacie: $[NH_3] = 0,3 \text{ mol/dm}^3$, a $[NH_4^+] = 0,02 \text{ mole} / 0,1 \text{ dm}^3 = 0,2 \text{ mol/dm}^3$.

Wychodząc od stałej dysocjacji kwasowej NH_4^+ :

$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}, \text{ po jej przekształceniu i zlogarytmowaniu otrzymamy:}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}, \text{ czyli po podstawieniu wartości liczbowych:}$$

$$pH = 9,2 + \log(0,3 / 0,2) = 9,4; \text{ czyli } [H^+] = 10^{-9,4} \text{ mol/dm}^3 = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3.$$

Stężenie jonów OH^- : $[OH^-] = K_w / [H^+] = 10^{-14} / 4 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Obecne w roztworze jony NO_3^- nie uczestniczyły w reakcjach, w rezultacie

$$[NO_3^-] = 0,002 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \text{ dm}^3 / 0,1 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ mol/dm}^3.$$

Stężenia jonów w roztworze wynoszą:

$$[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Ag(NH_3)^+] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

$$[NH_4^+] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H^+] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl^-] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$$

$$[NO_3^-] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$$

$$[OH^-] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

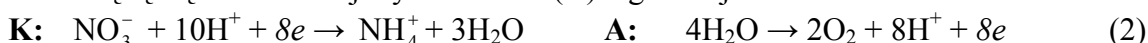
Rozwiązanie zadania B2

a. Elektrolizer I Reakcje zachodzące na katodzie i anodzie:



Przepływ 1 mola elektronów powoduje wydzielenie na katodzie 1/2 moli miedzi, zaś na anodzie 1/4 mola O_2 , przy czym do roztworu przechodzi 1 mol jonów wodorowych.

Elektrolizer II: Połączenie szeregowe elektrolizerów powoduje, że przez obydwa przepływa ten sam ładunek (ta sama ilość elektryczności). Reakcje drugim elektrolizerze do etapu wyczerpania miedzi są analogiczne jak dla elektrolizera pierwszego. Po wydzieleniu miedzi na katodzie będą się redukować jony azotanowe(V) wg reakcji:



Przepływ 1 mola elektronów powoduje redukcję na katodzie 1/8 mola jonów azotanowych, zaś na anodzie powstaje 1/4 mola O_2 , z roztworu ubywa 1/4 mola jonów wodorowych.

b. Elektrolizer I: Przepływ jednego mola elektronów to ładunek równy 96480 C (lub 1 faradej), co odpowiada przepływowi prądu o natężeniu 1A przez 96480 s. Wydzielona masa miedzi to 0,001 mola, co wymaga przepływu 0,002 mola elektronów, a więc prądu o natężeniu 1 A

przez 193 s. Zgodnie z reakcją (1) wydzielono na anodzie ½ mola tlenu (1 mol elektronów odpowiada ¼ mola tlenu). Po wydzieleniu miedzi, w dodatkowym czasie elektrolizy, na katodzie wydzielono wodór, a na anodzie tlen zgodnie z reakcjami:



Przepływ 1 mola elektronów powoduje wydzielenie na katodzie ½ mola wodoru i ¼ mola tlenu, podobnie jak w pierwszym etapie elektrolizy. W czasie 120 s elektrolizy wydzielono 0,00062 mola wodoru, tj. 13,9 cm³.

Ponieważ w elektrolizerze II stężenie miedzi było dwukrotnie mniejsze niż w elektrolizerze I, to wydzielono tu jedynie 0,0005 mola miedzi, co wymagało przepływu prądu o natężeniu 1A tylko przez 96,5 s. W pozostałym czasie następuje redukcja na katodzie jonów azotanowych wg reakcji (2), co nie zmienia liczby moli wydzielanego tlenu na anodzie przy przepływie 1 mola elektronów.

Czas elektrolizy wynosi 193 + 120 = 313 s, co odpowiada przepływowi 0,00324 mola elektronów, a więc wydzielono $2 \cdot \frac{1}{4} \cdot 0,00324 = 0,00162$ moli tlenu.

Tak więc łącznie w obu elektrolizerach wydzielono 36,3 cm³ tlenu, a w elektrolizerze I 13,9 cm³ wodoru, co stanowi 50,2 cm³ gazów.

- c. Elektrolizer I: W czasie elektrolitycznego wydzielenia 1 milimola miedzi do roztworu, zgodnie z reakcją (1), przechodzą 2 milimole jonów wodorowych. W drugim etapie elektrolizy w procesie elektrolitycznego rozkładu wody (reakcja 3) stężenie jonów wodorowych nie zmienia się. Uwzględniając objętość roztworu w elektrolizerze stężenie jonów wodorowych w roztworze wyniesie 0,02 mol/dm³.

Elektrolizer II: Wydzielenie 0,5 milimola miedzi trwa 96,5 s, czemu towarzyszy wydzielenie do roztworu 1 milimola jonów H⁺. W drugim etapie elektrolizy, podczas elektrochemicznej redukcji jonów azotanowych (V) do jonów amonowych, zgodnie z reakcją (2) z roztworu ubywa ¼ mola jonów wodorowych przy przepływie 1 mola elektronów. Ten proces trwa 216,5 s, co przy natężeniu prądu elektrolizy 1 A powoduje przepływ 0,00224 mola elektronów i ubytek z roztworu 0,56 mmola jonów wodorowych. Po zakończeniu procesu stężenie jonów wodorowych wyniesie 0,00294 mol/dm³.

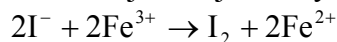
- d. Do wyznaczenia stężenia roztworu NaOH należy dysponować roztworem zawierającym znaną liczbę moli jonów wodorowych. Elektrolityczne wydzielenie 1 mola miedzi z obojętnego siarczynu miedzi, według reakcji (1), powoduje wytworzenie w roztworze dwóch moli jonów wodorowych. Elektroliza roztworu po wydzieleniu miedzi nie zmienia stężenia jonów wodorowych w roztworze. Za pomocą wagi analitycznej można znaleźć ilość wydzielonej na katodzie miedzi m_{Cu} , a stąd liczbę moli miedzi n_{Cu} i liczbę moli jonów wodorowych n_{H^+} . Miareczkując roztwór po elektrolizie roztworem wodorotlenku sodu wobec fenoloftaleiny do pojawienia się różowego zabarwienia zużywa się V_{NaOH} cm³ roztworu. Można zapisać:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \cdot n_{\text{Cu}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{NaOH}}}$$

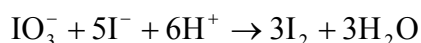
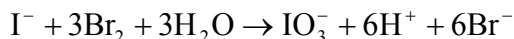
Rozwiązanie zadania B3

- a. Przykład I: Równania reakcji podczas oznaczania jodków:

Metoda zwykła:

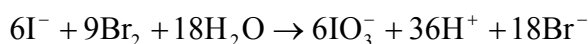


Metoda amplifikowana:



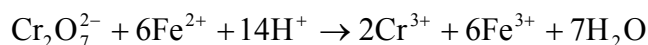
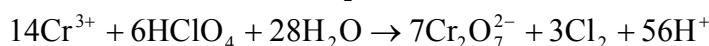
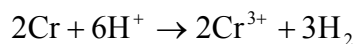
Współczynnik amplifikacji w oznaczaniu jodków wynosi 6.

Redukcja i ponowna amplifikacja: $3\text{I}_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}^+$



Po przeprowadzeniu tych reakcji współczynnik amplifikacji w oznaczaniu jodków wynosi 36.

Przykład II: Równania reakcji przebiegających podczas oznaczania chromu:



Współczynnik amplifikacji w oznaczaniu chromu wynosi 3.

- b.** W metodzie oznaczania jodków opartej na utlenianiu jonów jodkowych do jodu za pomocą żelaza(III), molowy współczynnik absorpcji wynosi $\frac{1}{2} \cdot 900 = 450 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Na jeden mol oznaczanych jonów jodkowych po amplifikacji przypadają 3 mole jodu. Tak więc molowy współczynnik oznaczania jonów jodkowych metodą amplifikowaną wynosi $2700 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Jeśli przeprowadzi się redukcję wydzielonego jodu i przeprowadzi ponowną amplifikację na jeden mol oznaczanych jonów jodkowych przypada 18 moli jodu. W tym wypadku molowy współczynnik absorpcji wynosi $16200 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- c.** Z przedstawionych w punkcie **a.** odpowiedzi reakcji wynika, że na jeden mol oznaczanego chromu przypadają 3 mole żelaza(II).

$$n_{\text{Cr}} = 1/3n_{\text{Fe}} \quad n_{\text{Fe}}[\text{mmol}] = c_{\text{Fe}}[\text{mmol/cm}^3] \cdot V_{\text{Fe}}[\text{cm}^3]$$

Ponieważ próbkę po rozтворzeniu przeniesiono do kolby miarowej i pobrano część roztworu do oznaczenia, w obliczeniach należy uwzględnić współmierność w naczyniach miarowych. Obliczając procentową zawartość chromu w stali należy podstawić masę 1 milimola atomów chromu M_{Cr} [g/mmol] i masę próbki stali m [g].

$$\% \text{Cr} = \frac{c_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} \cdot w \cdot M_{\text{Cr}} \cdot 100}{3 \cdot m}$$

W wyniku miareczkowania 1/5 części roztworu badanej próbki zużyto $13,65 \text{ cm}^3$ roztworu soli żelaza(II) o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Badana stal zawiera 18,06% chromu.

Rozwiązanie zadania B4

- a.** W wyniku reakcji metalicznego potasu z alkoholem powstaje etanolan potasu, a więc nasycanie tego roztworu siarkowodorem może prowadzić do powstania tylko siarczku lub wodorosiarczku potasu. Łatwo wykazać, że solą **A** jest KHS, ponieważ $(39,10 \text{ g} \div 72,18 \text{ g}) \times 100\% = 54,17\%$.

W reakcji anionu siarczkowego z elementarną siarką powstają jony polisiarczkowe o stechiometrii S_n^{2-} , zgodnie z reakcją: $\text{S}^{2-} + n\text{S} \rightarrow \text{S}_{n+1}^{2-}$. Na podstawie składu związku **B**

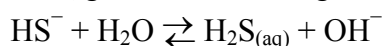
możemy obliczyć jego stechiometrię: $\frac{32,78 \text{ g}}{39,10 \text{ g/mol}} : \frac{67,22 \text{ g}}{32,07 \text{ g/mol}} = 0,84 : 2,10 = 2 : 5$, czyli

związek **B** ma wzór: K_2S_5 .

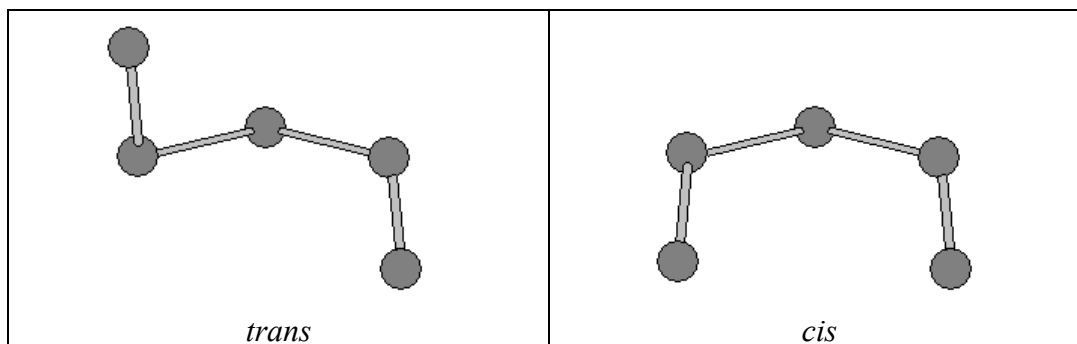
Na podstawie reakcji (1) i (2) obliczymy ilość wodorosiarczku potasu użytą w reakcji otrzymywania soli **B**: $0,5 \times (1,173 \text{ g} \div 72,18 \text{ g/mol}) = 0,015 \text{ mola KHS}$. W reakcji użyto także $0,962 \text{ g} \div 32,07 \text{ g/mol} = 0,030 \text{ mola siarki}$, czyli stosunek molowy KHS : S wynosił 2 : 4, co oznacza że w wyniku reakcji uwolniony został siarkowodór.

- b.**
- $$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad (1)$$
- $$\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KHS} \text{ (związek A)} \quad (2)$$
- $$2\text{KHS} + 4\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{S}_5 \text{ (związek B)} \quad (3)$$

- c.** W wodnym roztworze KHS ustala się głównie równowaga:



- d.** W jonowym związku **B** występują aniony S_5^{2-} . Mają one budowę łańcuchową. Kąty S – S – S wynoszą około 109° , co świadczy o hybrydyzacji sp^3 atomów siarki. Anion S_5^{2-} może mieć konformacje *cis* lub *trans*.



- e. W wyniku reakcji (3) powstaje $\frac{1}{4} \times 0,30$ mola = 0,0075 mola K_2S_5 , co odpowiada $0,0075 \text{ mola} \times 238,55 \text{ g/mol} = 1,789 \text{ g}$. Wydajność procesu krystalizacji związku **B** wynosi zatem: $(1,127 \text{ g}/1,789 \text{ g}) \times 100\% = 63,0\%$.

Rozwiązanie zadania B5

- a. Po przekształceniu równania Braggów–Wulfa obliczamy odległość między płaszczyznami sieciowymi (1 1 1) z wzoru: $d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$, czyli $d_{(111)} = \frac{2 \cdot 1,54056 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin(55,4)} = 1,8716 \text{ \AA}$.

- b. Analiza fazowa z wykorzystaniem dyfraktometrii proszkowej polega na porównaniu otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego z danymi wzorcowymi. Głównym kryterium decydującym o obecności danej fazy w badanej próbce, jest zgodność położenia refleksów we wzorcu oraz na zmierzonym obrazie dyfrakcyjnym. W analizie powinno porównywać się także intensywności refleksów wzorca oraz zmierzonych, ale kryterium decydującym jest zgodność położenia refleksów.

Z rysunku przedstawiającego zmierzony obraz dyfrakcyjny próbki **A** odczytujemy położenia refleksów i z równania Braggów–Wulfa obliczamy odległości między płaszczyznami sieciowymi d_{hkl} na których zaszła dyfrakcja. Intensywności względne refleksów określamy na podstawie ich maksymalnych wysokości, przyjmując wysokość refleksu o największym natężeniu za równą 100% i względem niej wyznaczając wysokość pozostałych refleksów. Następnie porównujemy uzyskane wartości d_{hkl} z danymi wzorcowymi przyporządkowując poszczególne refleksy fazom, od których pochodzą. Przy porównaniu położenia refleksu należy uwzględnić możliwy błąd jego odczytu (ze względu na małą rozdzielczość rysunku), który wynosi około $0,1^\circ$ (co w przeliczeniu na d_{hkl} odpowiada $\pm 0,02 \text{ \AA}$ dla kąta $2\theta = 20^\circ$ oraz $\pm 0,004 \text{ \AA}$ dla kąta $2\theta = 45^\circ$).

L.p.	$2\theta / ^\circ$	$d_{hkl} / \text{ \AA}$	Intensywność /%	Faza krystaliczna
1	20,8	4,267	20	kwarc
2	21,9	4,055	100	Krystobalit
3	25,3	3,517	2	Krystobalit
4	26,5	3,361	100	Kwarc
5	28,3	3,151	10	Krystobalit
6	31,3	2,855	10	Krystobalit
7	36,0	2,493	13	Krystobalit
8	36,2	2,479	6	Krystobalit
9	36,4	2,466	8	Kwarc
10	39,3	2,291	8	Kwarc
11	40,2	2,241	4	Kwarc

Z przeprowadzonej analizy wynika, że badana próbka **A** zawiera dwie odmiany polimorficzne SiO_2 – kwarc oraz krystobalit. Na analizowanym dyfraktogramie zidentyfikowane zostały wszystkie refleksy, co oznacza, że w próbce nie ma innych faz krystalicznych.

- c. Z rysunku przedstawiającego obraz dyfrakcyjny rutylu odczytujemy położenia refleksów i z równania Braggów–Wulfa obliczamy odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} .

L.p.	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl} / \text{Å}$	$(h k l)$
1	27,3	3,264	(1 1 0)
2	35,9	2,499	(0 1 1)
3	39,1	2,302	(0 2 0)
4	41,2	2,189	(1 1 1)
5	44,0	2,056	(1 2 0)
6	54,4	1,685	(1 2 1)
7	56,5	1,627	(2 2 0)
8	62,8	1,478	(0 0 2)

Ponieważ rutyl jest izotypowy ze styszowitem, którego wzorcowy obraz dyfrakcyjny jest podany, to możemy refleksom przyporządkować wskaźniki płaszczyzn $(h k l)$ na których zaszła dyfrakcja promieni rentgenowskich. Następnie korzystając z równania kwadratowego obliczamy parametry sieciowe a oraz c . Warto zwrócić uwagę, że najkorzystniej do obliczeń jest wybrać refleksy leżące przy wysokich kątach 2θ , ponieważ błąd wyznaczenia położenia tych refleksów w przeliczeniu na d_{hkl} jest najmniejszy. Do obliczenia parametru sieciowego a najkorzystniej wybrać jest refleks (2 2 0), wówczas w równaniu kwadratowym drugi człon wyrażenia po prawej stronie będzie równy 0, co upraszcza obliczenia:

$$\frac{1}{1,627^2} = \frac{2^2 + 2^2}{a^2} + \frac{0^2}{c^2} \Rightarrow a = 4,602 \text{ Å},$$

natomiast do obliczenia parametru sieciowego c najlepiej wybrać refleks (0 0 2):

$$\frac{1}{1,478^2} = \frac{0^2 + 0^2}{a^2} + \frac{2^2}{c^2} \Rightarrow c = 2,956 \text{ Å},$$

Objętość komórki elementarnej dla układu tetragonalnego obliczamy z wzoru:

$$V = a \times a \times c = 4,602 \text{ Å} \times 4,602 \text{ Å} \times 2,956 \text{ Å} = 62,60 \text{ Å}^3.$$

Rozwiązanie zadania B6

- a. Wprowadzamy następujące oznaczenia:

c_{bM} - stężenie monomerów fenolu w fazie benzenowej;

c_{bD} - stężenie dimerów fenolu w fazie benzenowej;

c_b - całkowite stężenie fenolu w fazie benzenowej;

c_w - stężenie fenolu w fazie wodnej;

k - stała podziału fenolu między fazę benzenową i wodną;

K - stała równowagi reakcji dimeryzacji.

Ponieważ w wodzie występują jedynie monomery fenolu, stałą podziału obliczymy jako:

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

a stała równowagi reakcji dimeryzacji w benzenie to

$$K = \frac{c_{bD}}{c_{bM}^2}. \quad (2)$$

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

$$c_{bM} + 2 \cdot c_{bD} = c_b. \quad (3)$$

Wstawiając do równania bilansu warunki odpowiednich równowag eliminujemy nieznane stężenia monomerów i dimerów w fazie benzenowej otrzymując równanie:

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

Z powyższego równania wyznaczamy stałą równowagi:

$$K = \frac{c_b - k \cdot c_w}{2 \cdot k^2 \cdot c_w^2} \quad (5)$$

Stała równowagi zapisana równaniem (5) musi być równa w dwóch eksperymentach, których wyniki podaje tabelka w zadaniu. Możemy zatem przyrównać wyrażenia z prawej strony równania (5). Zapisując równość z podstawionymi wartościami stężeń z tabelki (w mol/dm³) i mnożąc obie strony równania przez $2k^2$ otrzymujemy:

$$\left(\frac{0,2790}{0,1013} - k\right) / 0,1013 = \left(\frac{2,978}{0,366} - k\right) / 0,366,$$

Stąd obliczamy $k = 0,693$.

- b.** Stałą równowagi reakcji dimeryzacji obliczamy z równania (5) i otrzymujemy $K = 21,2$.
- c.** O tym, że w fazie wodnej nie zachodzi reakcja dimeryzacji fenolu decyduje obecność wiązań wodorowych w środowisku wodnym. Wiązanie wodorowe decydujące o oddziaływaniu fenol-woda jest znacznie silniejsze niż oddziaływanie fenol-fenol. Wiązania wodorowe nie występują w fazie benzenowej.

Rozwiązanie zadania B7

- a.** Degradacja Edmana jak i reakcja z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem to próby pozwalające na zidentyfikowanie reszty aminokwasu *N*-końcowego. Z treści zadania wynika, że próby te nie doprowadziły do wyizolowania pochodnej pozwalającej na identyfikację tej reszty. Świadczy to o tym, że peptyd nie ma „wolnej” grupy -NH₂. Sytuacja taka może mieć miejsce wtedy, gdy grupa -NH₂ jest zacylowana (np. zacetylowana) lub badany peptyd ma strukturę cykliczną zamiast liniowej.

Z treści zadanie nie wynika, że w skład peptydu **Y** wchodzi zacetylowana reszta aminokwasowa, więc negatywny wynik degradacji Edmana oraz Sangera świadczy o tym, że mamy do czynienia z peptydem cyklicznym.

- b.** Badany peptyd jest cykliczny, zbudowany jest z 7 reszt aminokwasowych. Trawienie chymotrypsyną prowadzi do otrzymania produktu **X**. Chymotrypsyna hydrolizuje wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych. Z treści zadania wiadomo, że w skład peptydu **Y** wchodzi Phe lub Tyr. Ponadto wiadomo, że po aminokwasie aromatycznym musi występować Gly.

Masy aminokwasów są następujące: Gly - 75 g/mol, Ala - 89 g/mol, Val - 117 g/mol, Leu - 131 g/mol, Tyr - 181 g/mol, Phe - 165 g/mol

W przypisaniu właściwej sekwencji peptydowi **Y** pomocne będą masy krótkich fragmentów:

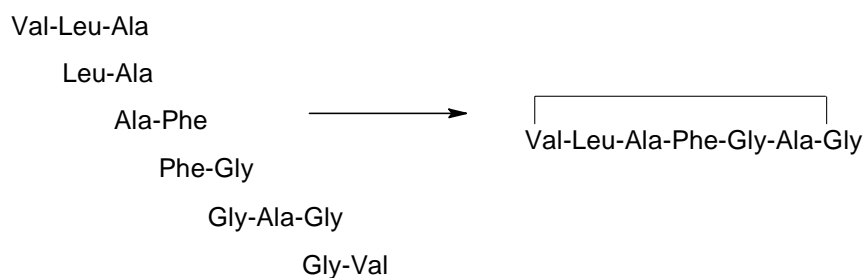
Phe-Gly – 222 g/mol, Tyr-Gly – 238 g/mol – nie ma takiego fragmentu, więc w skład peptydu wchodzi Phe.

174 g/mol – Gly-Val lub Val-Gly

202 g/mol – Leu-Ala lub Ala-Leu

236 g/mol – Phe-Ala, Ala-Phe – pierwszy z dipeptydów należy wykluczyć, gdyż wiadomo, że po aminokwasie aromatycznym musi być Gly

Peptyd **Y** ma więc następującą sekwencję:



Rozwiązanie zadania B8

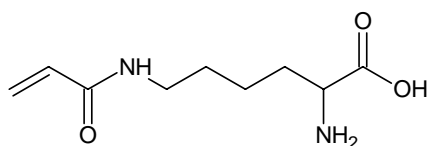
a. Do reakcji 2 mmoli aminokwasu **A** użyto: $0,33\text{g}/78,5\text{g/mol} = 0,0042$ mola chlorku acetylu, zatem 1 mmol reaguje z 2,1 mmola odczynnika acylującego (5% nadmiar). Aminokwas **A** musi więc zawierać 2 grupy ulegające takiej reakcji. Z chlorkami kwasowymi mogą reagować grupy NH_2 oraz OH . Z treści zadania wiadomo, że pI aminokwasu **A** wynosi 9,74, zatem musi on mieć w łańcuchu bocznym grupy zasadowe. Aminokwasem tym jest lizyna (Arg należy wykluczyć, gdyż nie spełnia pozostałych warunków zadania).

Z treści zadania wiadomo ponadto, że pochodna **X** zawiera wolną grupę aminową (próba z ninhydriną, reakcja z chlorkiem acetylu) oraz karboksylową (reakcja otrzymywania estru).

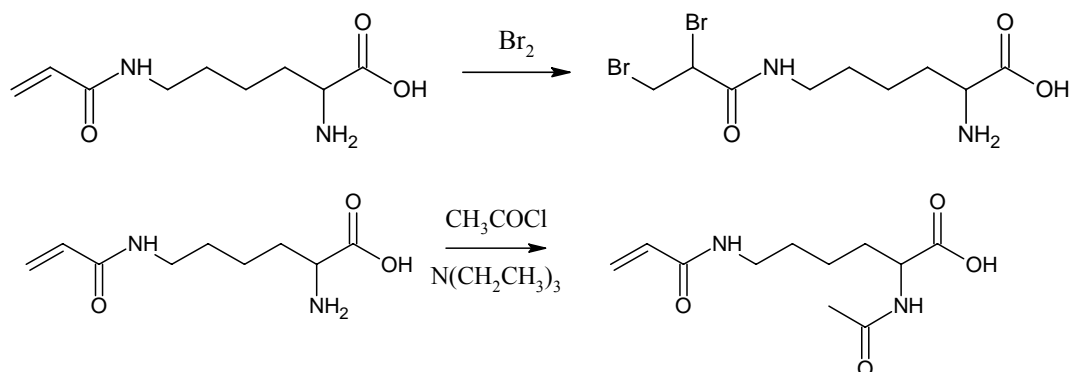
Oprócz grupy karboksylowej w cząsteczce obecna musi być jeszcze jedna grupa karbonylowa. Jeśli związek **X** jest pochodną Lys, to dodatkowe pasmo karbonylowe może pochodzić od wiązania amidowego (wiadomo, że w cząsteczce związku **X** nie może być grupy formylowej, bo związek ten daje ujemny wynik próby Tollensa).

Wiadomo także, że związek **X** musi mieć w swojej cząsteczce wiązanie podwójne, ponieważ odbarwia wodę bromową oraz roztwór KMnO_4 na zimno. Układ nienasycony można wprowadzić na kilka sposobów do cząsteczki aminokwasu, jednak w przypadku opisanym w treści zadania musi chodzić o reakcję acylowania jednej z grup aminowych pochodną nienasyconego kwasu karboksylowego. Acylowaniu musiała ulec boczna grupa aminowa Lys, gdyż związek **X** można otrzymać wychodząc z aminokwasu **A**, z zablokowaną grupą α -aminową. Znając masę molową pochodnej **X** można obliczyć masę reszty z wiązaniem nienasyconym: $200\text{ g/mol} - 146\text{ g/mol} + 1(\text{masa Lys}) = 55\text{ g/mol}$

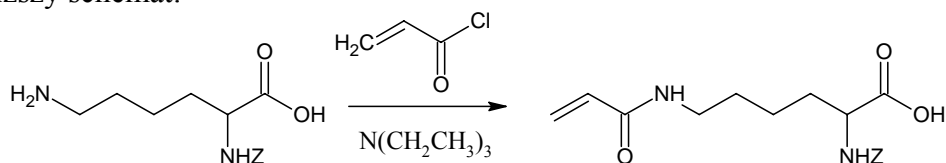
$55\text{ g/mol} - (12\text{ g/mol} + 16\text{ g/mol} - \text{grupa karbonylowa}) = 27\text{ g/mol}$ – zatem musi to być reszta etenu. Szukany związek **X** ma więc następującą strukturę:



b.



c. Jeden z prawdopodobnych sposobów otrzymywania pochodnej związku **X** przedstawia poniższy schemat:

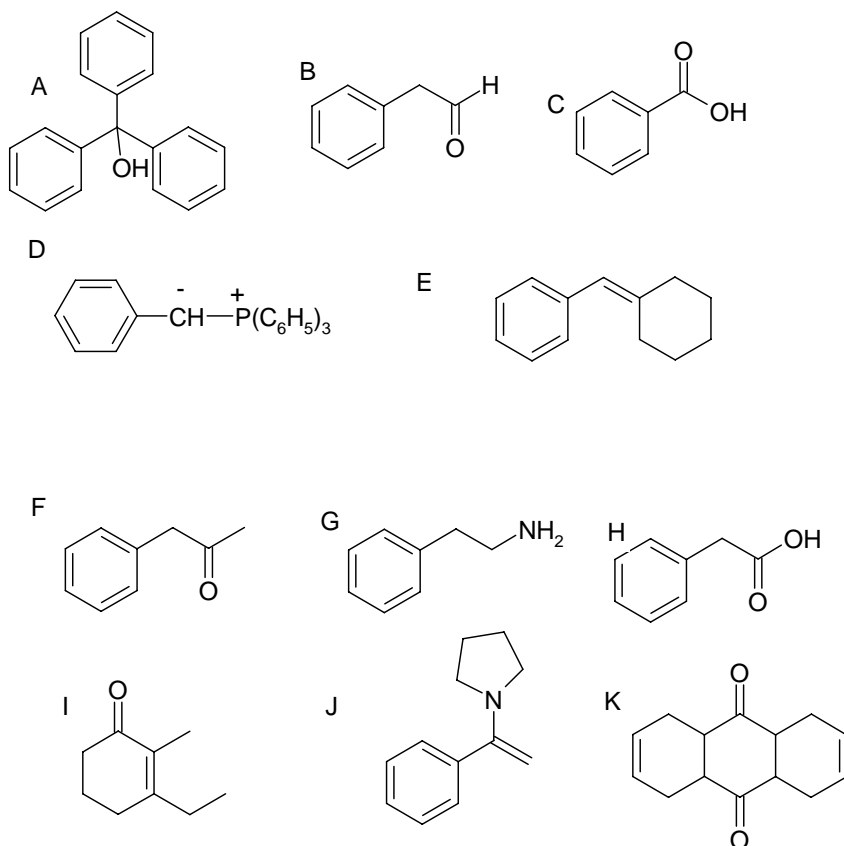


Z – grupa zabezpieczająca grupę α -aminową

Zamiast chlorku kwasu akrylowego można zastosować bezwodnik tego kwasu.

- d. Związek **X** posiada w swojej strukturze wiązanie nienasycone, więc najłatwiej włączyć go w strukturę polimeru właśnie przez to ugrupowanie (np. polimeryzacja wolnorodnikowa). Taki sposób syntezy polimeru nie zmieni zasadniczo właściwości kwasowo-zasadowych związku **X**, ponieważ grupy $-NH_2$ i $-COOH$ pozostaną niezmienione chemicznie.

Rozwiązanie zadania B9



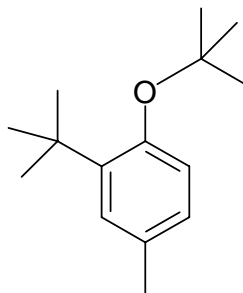
Rozwiązanie zadania B10

- a. Wyznaczamy wzór sumaryczny związku:

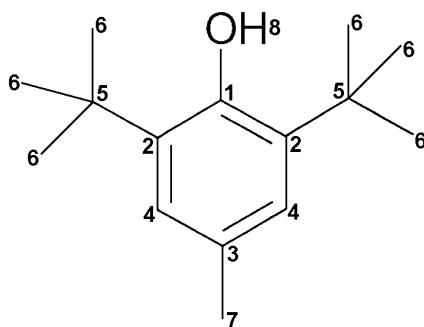
$$81,76 / 12 : 10,98 / 1 : 7,26 / 16 = 6,81 : 10,98 : 0,454 \approx 15 : 24 : 1$$

Wzór elementarny (i równocześnie sumaryczny) związku **X**: $C_{15}H_{24}O$.

- b. Wnioskujemy, że związek **X** zawiera dwie grupy *t*-butylowe. Wpływy kierujące dwóch podstawników w substracie (OH i CH_3) nie sumują się. Bardziej prawdopodobne jest podstawienie w pozycji *orto* (pozycja *para* jest zajęta) do grupy OH , ponieważ wpływ kierujący i aktywujący grupy OH jest silniejszy. Można zaproponować więc następujący wzór związku **X**:



- c. Widma NMR związku **X** wyraźnie wskazują na równocенność dwóch grup *t*-butylowych, a więc poprawny wzór jest następujący:



<i>d.</i> Interpretacja widma ^1H NMR:		<i>e.</i> Interpretacja widma ^{13}C NMR:	
przesunięcie (ppm):	protony: (nr na wzorze powyżej)	przesunięcie (ppm):	atom węgla: (nr na wzorze powyżej)
1,4	6 (CH_3 w <i>t</i> -butylu)	21,2	7
2,3	7 (CH_3)	30,4	6
5,0	8 (OH)	34,2	5
7,0	4 (H aromatyczne)	125,5	4
		128,2	3
		135,8	2
		151,5	1

Pewien kłopot może sprawić przypisanie sygnałów aromatycznych atomów węgla. Można przeprowadzić taką analizę: sygnały przy 151,5 i 128,2 ppm mają mniejszą intensywność, więc pochodzą od pojedynczych atomów węgla; spośród nich ten związany z grupą OH jest bardziej odsłaniany, więc powinien mieć większą wartość δ (w ten sposób mamy przypisane sygnały atomów węgla 1 i 3); spośród dwu pozostałych sygnałów większą wartość δ powinny mieć atomy węgla oznaczone „2”, ponieważ podstawniki alkilowe zwiększają wartości δ sąsiednich atomów węgla.

f. Brak reakcji charakterystycznych dla fenoli w związku **X** tłumaczy się maskującym efektem sterycznym dwóch objętościowych grup *t*-butylowych w położeniach *orto* do grupy OH.