

---

# ETAP II

## 28.01.2011

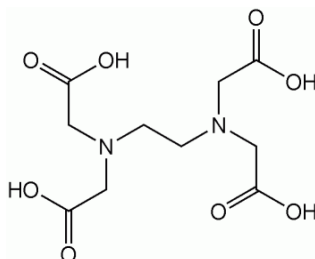
### Zadania teoretyczne

---

#### ZADANIE 1

##### *Środowisko reakcji w kompleksometrii*

Dogodną metodą oznaczania jonów wapnia i magnezu w roztworach jest miareczkowanie kompleksometryczne za pomocą roztworu EDTA, zawierającego sól disodową,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , kwasu etylenodiaminotetraoctowego (rysunek przedstawia wzór niezdysocjowanej cząsteczki kwasu,  $\text{H}_4\text{Y}$ ):



W trakcie miareczkowania kationów  $\text{M}^{2+}$  powstają jony kompleksowe,  $\text{MY}^{2-}$  i jednocześnie uwalniają się jony  $\text{H}^+$ :  $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MY}^{2-} + 2 \text{H}^+$  (reakcja 1)

Powyższa reakcja przebiega efektywnie w pewnym zakresie pH (zwykle w środowisku zasadowym). Jednak ze względu na uwalnianie jonów  $\text{H}^+$  i ich wpływ na stan równowagi w roztworze, utrzymanie stałości pH środowiska reakcji wymaga zastosowania buforu lub odpowiedniego nadmiaru mocnej zasady.

Przygotowano dwie próbki powstałe przez odpipetowanie  $25,0 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $256 \text{ mg/dm}^3$  jonów wapnia(II) i  $105 \text{ mg/dm}^3$  jonów magnezu(II). Do obu próbek dodano nieco wody z tryskawki, a następnie do kolby z pierwszą próbką dodano buforu amonowego (równe stężenia  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), a do drugiej pewną porcję stałego KOH. Następnie do obu kolb dodano wody do uzyskania całkowitej objętości  $60 \text{ cm}^3$ . Próbki te miareczkowano roztworem  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  o stężeniu  $0,010 \text{ mol/dm}^3$  (wobec odpowiednich wskaźników). Z miareczkowania pierwszej próbki uzyskano wynik odpowiadający sumarycznej zawartości jonów Ca(II) i Mg(II), z miareczkowania drugiej próbki (ze względu na wytrącony osad  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , nierozpuszczalny w obecności EDTA) otrzymano wynik pozwalający określić zawartość jonów Ca(II).

#### Polecenia:

- (4 pkt.) Oblicz objętości roztworu  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  zużytego w miareczkowaniu obu próbek.
- (6 pkt.) Określ, jakie pH jest niezbędne podczas miareczkowania drugiej próbki, aby co najwyżej 0,1 % całkowitej zawartości Mg(II) (obecnej na początku miareczkowania) pozostała w roztworze (a nie w osadzie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Na tej podstawie oblicz minimalną liczbę moli KOH: ( $n_1 + n_2$ ), którą trzeba wprowadzić do drugiej próbki, aby (I) związać jony Mg(II) w osad (liczba moli KOH:  $n_1$ ) i dodatkowo (II) zapewnić odpowiednie pH na początku miareczkowania (liczba moli KOH:  $n_2$ ).

- c. (4 pkt.) W trakcie miareczkowania jonów Ca(II), jony  $H^+$  uwalniane w reakcji (1) przereagują z częścią wprowadzonego KOH. W rezultacie liczba moli wprowadzonego KOH musi być powiększona o ilość zużytą w tej reakcji (o liczbę moli  $n_3$ ). Oblicz łączną liczbę moli KOH, która musi być wprowadzona do kolby ( $n_1 + n_2 + n_3$ ).
- d. (6 pkt.) W kolbie pierwszej, w obecności buforu amonowego, przebiegająca reakcja (1) będzie nieco obniżać wartość pH. Oblicz wartość pH na początku miareczkowania i w punkcie końcowym miareczkowania, jeżeli początkowe stężenie  $NH_3$  i jonów  $NH_4^+$  w kolbie (przed rozpoczęciem miareczkowania) wynosiło  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

Iloczyn rozpuszczalności  $Mg(OH)_2$ :  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$ ; stała dysocjacji  $NH_4^+$ :  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$

## ZADANIE 2

### **Popularny pierwiastek i jego związki**

Pierwiastek **X** jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych na Ziemi. W przyrodzie występuje jednak wyłącznie w postaci związków. W stanie wolnym otrzymuje się go z tlenku poprzez redukcję węglem prowadzoną w wysokiej temperaturze. W temperaturach powyżej  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ , w reakcji z nadmiarem węgla tworzy trwały związek **A** zawierający 30% mas. węgla. Pierwiastek **X** jest odporny na działanie większości kwasów z wyjątkiem mieszaniny kwasów azotowego i fluorowodorowego. Roztwarza się natomiast bardzo łatwo w gorących roztworach mocnych zasad.

W temperaturze pokojowej **X** gwałtownie reaguje również z fluorem tworząc gazowy fluorek **B**. Fluorek ten można też otrzymać podczas rozkładu termicznego soli wywodzących się z kwasu **C**, który powstaje w wyniku roztwarzania **X** w mieszaninie kwasów azotowego i fluorowodorowego. W reakcji roztworu kwasu **C** z węglanem baru wytrąca się bezwodna, trudnorozpuszczalna sól **D**, która rozkłada się w temperaturze około  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  z ubytkiem masy wynoszącym około 37%.

Pierwiastek **X** reaguje w wyższych temperaturach z wieloma metalami. Z litowcami i wapniowcami powstają związki o budowie jonowej, w których **X** tworzy zróżnicowane strukturalnie podsieci anionowe. Na przykład, w reakcji z potasem tworzy się związek **E** zawierający aniony o strukturze klatkowej, izoelektronowe z cząsteczkami fosforu występującymi w jego odmianie alotropowej zwanej fosforem białym. Z wapniem tworzy między innymi związek **F** zawierający proste, izolowane aniony. Związek **F** gwałtownie reaguje z wodą oraz z kwasami, a głównym gazowym produktem reakcji jest wodór. Obok wodoru w reakcji powstają również niewielkie ilości gazowego związku pierwiastka **X**.

### Polecenia:

- a. (2 pkt.) Zidentyfikuj pierwiastek **X** na podstawie informacji zawartych w treści zadania oraz podaj wzór związku **A**.
- b. (3 pkt.) Napisz równania reakcji otrzymywania **X** i jego roztwarzania w  $\text{NaOH}_{(aq)}$ .

- c.** (4 pkt.) Podaj wzory związków **B**, **C** i **D**. Wzór soli **D** potwierdź obliczeniami i napisz równanie reakcji rozkładu termicznego tej soli.
- d.** (3 pkt.) Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki fluorku **B** oraz anionu występującego w strukturze soli **D**.
- e.** (4 pkt.) Podaj wzór związku **E** i narysuj wzór elektronowy anionu występującego w jego strukturze.
- f.** (4 pkt.) Określ wzór związku **F** i napisz w formie cząsteczkowej dwa równania jego reakcji z wodą prowadzące do powstania: 1) wodoru oraz 2) gazowego związku pierwiastka **X**.

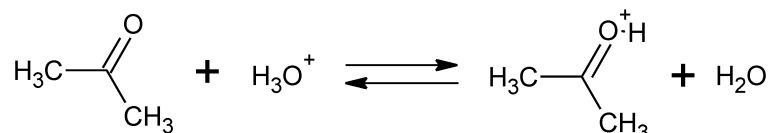
### ZADANIE 3

#### **Kinetyczny efekt izotopowy jako metoda badania mechanizmu reakcji**

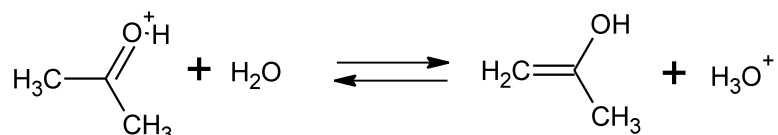
Kinetyczny efekt izotopowy polega na zmianie szybkości reakcji w wyniku podstawienia atomu danego pierwiastka atomem innego izotopu tego pierwiastka (przy zachowaniu niezmiennych pozostałych czynników). Najsilniejszy efekt izotopowy obserwuje się dla reagentów zawierających różne izotopy wodoru.

W uproszczeniu można przyjąć, że kinetyczny efekt izotopowy występuje wtedy, gdy w etapie decydującym o szybkości danej reakcji, zrywane jest wiązanie z atomem pierwiastka występującego w postaci różnych izotopów, np. wiązanie O-H i O-D. (*Jest to tzw. pierwszorzędowy efekt izotopowy.*) Badanie efektu izotopowego umożliwia więc wyciąganie wniosków dotyczących mechanizmu reakcji.

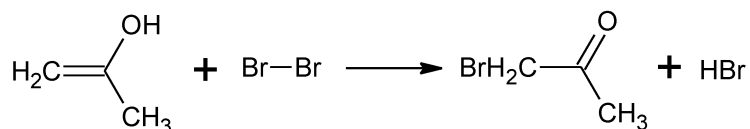
Jedną z takich reakcji jest katalizowane kwasem bromowanie acetonu. Reakcja ta przebiega w trzech etapach. Pierwszy etap to szybkie odwracalne protonowanie atomu tlenu w cząsteczce acetonu:



Kolejny etap to odwracalne tworzenie enolu:



Enol reaguje nieodwracalnie z bromem z utworzeniem bromoacetonu i bromowodoru:



Możliwe są następcze reakcje prowadzące do produktów polibromowania, którym można praktycznie zapobiec stosując duży nadmiar acetonu.

Ze względu na zabarwienie bromu mierzono szybkość jego zaniku metodą spektrofotometryczną. W doświadczeniu **I** zmieszano 0,15 mola acetonu, 20 cm<sup>3</sup> 1 M HCl i 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Następnie dodano 1 cm<sup>3</sup> nasyconego wodnego roztworu bromu (0,2 mol/dm<sup>3</sup>) i mierzono absorbancję tak otrzymanego roztworu w temperaturze 20 °C dla długości fali λ = 450 nm w ustalonych odstępach czasu.

Analogicznie postępowano w doświadczeniu **II** stosując zamiast acetonu równoważną ilość (0,15 mol) heksadeuteroacetonu. Grubość kuwety wynosiła L = 1 cm.

Wyniki pomiarów przedstawia poniższa tabela:

Doświadczenie I		Doświadczenie II	
t/s	A	t/s	A
0	1,20	0	1,25
10	1,05	60	1,14
20	0,92	120	1,04
30	0,78	180	0,95
40	0,64	240	0,85
50	0,50	300	0,75

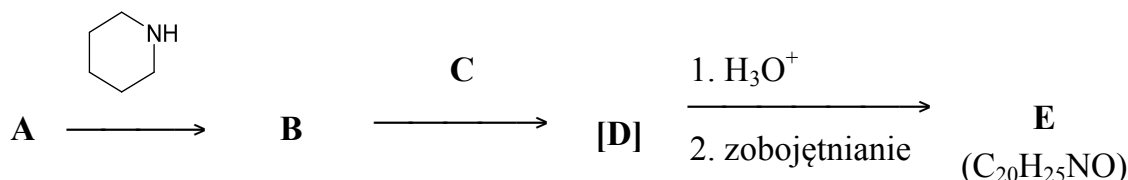
Polecenia:

- a.** (8 pkt.) Określ rząd reakcji względem bromu i oblicz doświadczalne stałe szybkości  $k_H$  i  $k_D$ . Możesz przyjąć, że w badanym zakresie stężeń bromu spełnione jest prawo Lamberta-Beera, a molowy współczynnik absorpcji wodnego roztworu bromu  $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- b.** (4 pkt.) Oblicz wartość efektu izotopowego, czyli stosunek  $k_H/k_D$ . Korzystając z równania Arrheniusa oblicz, jakiej różnicy energii aktywacji  $\Delta E_a = E_{aH} - E_{aD}$  odpowiada ta wartość. Przyjmij, że czynnik przedwykładniczy jest taki sam w obu reakcjach.
- c.** (2 pkt.) Wskaż, który z etapów jest etapem najwolniejszym - decydującym o szybkości reakcji i krótko uzasadnij swoją odpowiedź.
- d.** (6 pkt.) Poddano bromowaniu pentadeuteroaceton w warunkach analogicznych do podanych wyżej w doświadczeniach I i II. Zakładając, że przebiegła tylko reakcja monobromowania podaj wzory wszystkich możliwych produktów. Oszacuj skład otrzymanej mieszaniny izotopomerycznych odmian bromoacetonu w ułamkach molowych.

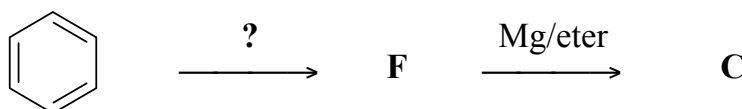
#### ZADANIE 4

##### **Synteza leku**

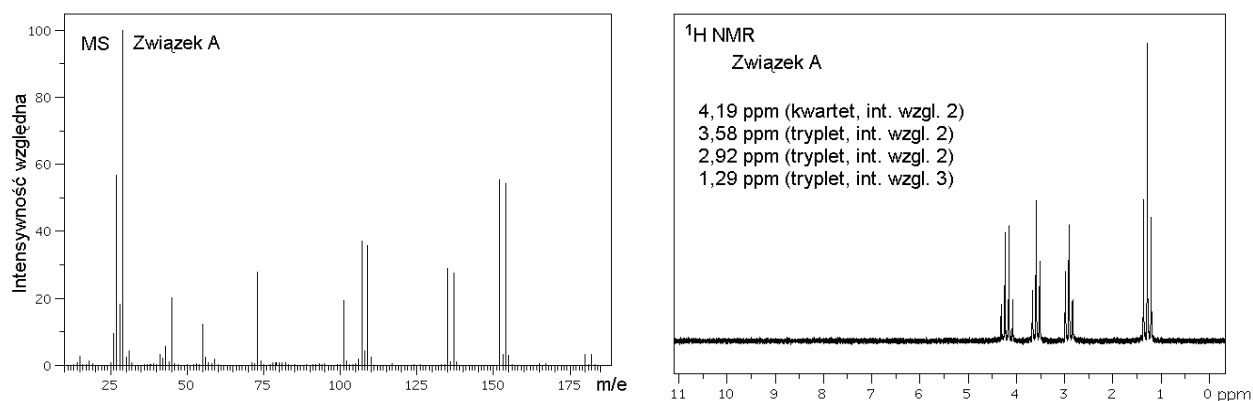
Związek **E**, stosowany jako lek łagodzący objawy choroby Parkinsona, można otrzymywać według następującego schematu:



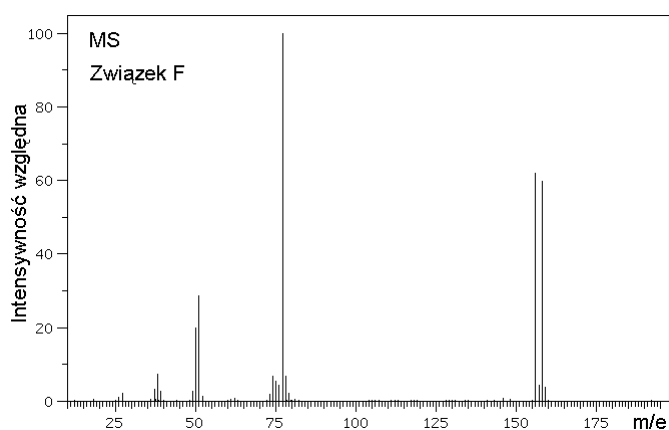
W etapie, w którym **B** reaguje z **C** używa się nadmiaru związku **C** w roztworze eterowym. Związek **C** otrzymuje się z benzenu w wyniku następujących reakcji:



Związek **A**, ester etylowy pewnego kwasu karboksylowego, ma masę molową równą 181,0 g/mol, a jego widmo masowe (MS) oraz  $^1\text{H}$  NMR podane są niżej:



Natomiast związek **F** charakteryzuje się następującym widmem masowym:



Żaden ze związków **A – F** nie wykazuje czynności optycznej.

#### Polecenia:

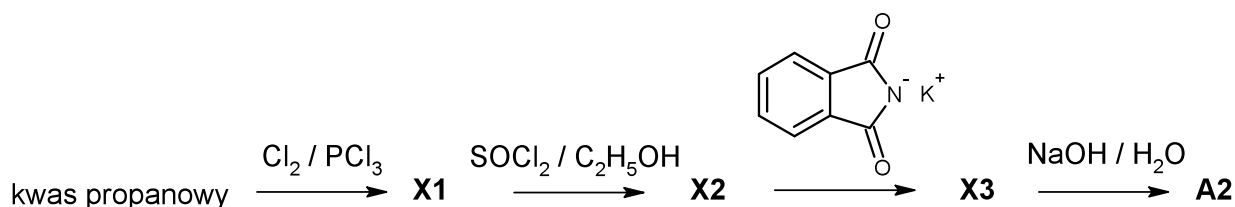
- (4 pkt.) Podaj wzór strukturalny związku **F** oraz warunki jego otrzymywania z benzenu.
- (3 pkt.) W widmach masowych związków **A** i **F** występują w rejonie piku molekularnego charakterystyczne układy sygnałów, związane z obecnością atomów pewnego pierwiastka **X** (innego niż C, H i O). Podaj, jaki to pierwiastek i jakie dwa izotopy wchodzą w jego skład.
- (6 pkt.) Podaj wzory półstrukturalne albo szkieletowe związków **A**, **B** i **E**. (We wzorze związku **A** oznacz atomy węgla kolejnymi liczbami: 1,2,3,4,...gdyż będzie to potrzebne do odpowiedzi na polecenie **e**.)
- (3 pkt.) Gdy w ciągu syntetycznym **A**  $\rightarrow$  **E** zamiast związku **A** użyje się jego izomer (również ester etylowy, **A1**), który jest czynny optycznie, to produkt (**E1**) będzie chiralny. Podaj wzór strukturalny produktu **E1** o konfiguracji *S*.
- (2 pkt.) Podaj interpretację widma  $^1\text{H}$  NMR związku **A**, przypisując poszczególne sygnały: 4,19; 3,58; 2,92; 1,29 ( $\delta$  w ppm) odpowiednim grupom protonów, zgodnie numeracją atomów węgla, przedstawioną w odpowiedzi na polecenie **c**.
- (2 pkt.) Przedstaw wzór grupowy związku **A1** i podkreśl grupy protonów, których przesunięcia chemiczne w widmie  $^1\text{H}$  NMR są zasadniczo różne w porównaniu z widmem związku **A**; określ multipletowość oraz względną intensywność sygnałów tych grup.

## ZADANIE 5

### *Analiza pewnego peptydu*

Analizowano pewien 7-peptyd **P**. Stwierdzono, że peptyd ten składa się z 4 różnych aminokwasów, z których 3 występują dwukrotnie. Po przeprowadzeniu kilku reakcji peptydu **P** okazało się, że:

- w skład cząsteczki peptydu wchodzi jedna reszta aminokwasu zasadowego **A1**, którego grupa funkcyjna w łańcuchu bocznym stanowi fragment wiązania peptydowego. Ponadto peptyd zbudowany jest z reszt aminokwasów aromatycznych i obojętnych.
- w wyniku reakcji peptydu **P** z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem, a następnie hydrolizy tak uzyskanej pochodnej, otrzymano dwie różne pochodne 2,4-dinitrofenylowe (DNP) **B** i **C** o masach molowych równych odpowiednio: 312 g/mol 347 g/mol.
- sól sodową aminokwasu **A2**, w postaci mieszaniny racemicznej, można otrzymać zgodnie z poniższym schematem:



- zarówno aminopeptydaza jak i karboksypeptydaza mogą odszczepić ten sam aminokwas **A3**;
- częściowa hydroliza (tylko jednego wiązania peptydowego) peptydu prowadzi do otrzymania 2 fragmentów: **P1**, składającego się z 3 reszt aminokwasowych oraz **P2**, zbudowanego z 4 reszt;
- masa molowa peptydu **P1** jest równa 399 g/mol. Peptyd ten ulega trawieniu chymotrypsyną, w wyniku czego otrzymuje się aminokwas oraz dipeptyd zbudowany m.in. z reszty aminokwasu **A2**; peptyd **P1** nie ulega reakcji z trypsyną;
- peptyd **P2** ulega reakcji z trypsyną, co powoduje skrócenie jego sekwencji o jeden aminokwas; trawienie **P2** chymotrypsyną powoduje otrzymanie m.in. tripeptydu.

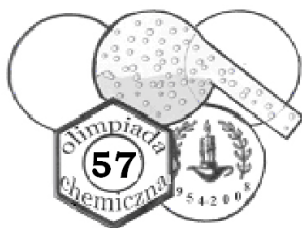
***Chymotrypsyna to enzym hydrolizujący wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych, natomiast trypsyna to enzym hydrolizujący wiązania peptydowe po karboksylowej stronie aminokwasów zasadowych.***

### Polecenia:

- (6 pkt.) Narysuj wzory strukturalne lub półstrukturalne związków **B** i **C** (bez uwzględniania stereochemii). Uzasadnij swój wybór m.in. wykonując stosowne obliczenia.
- (6 pkt.) Narysuj wzory strukturalne lub półstrukturalne związków **X1**, **X2**, **X3**.
- (1 pkt.) Podaj aminokwas **A3** odszczepiany przez aminopeptydazę oraz karboksypeptydazę.
- (7 pkt.) Podaj sekwencje peptydów **P1**, **P2**, **P** (używając trzyliterowych skrótów poszczególnych aminokwasów) wraz z uzasadnieniem każdej sekwencji.

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

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 MIN**



## ETAP II

28.01.2011

### Rozwiązania zadań teoretycznych

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Wyjściowy roztwór zawierał  $256 / 40,08 = 6,39$  mmola Ca(II) /  $\text{dm}^3$  oraz  $105 / 24,31 = 4,32$  mmola Mg(II) /  $\text{dm}^3$ . Po pobraniu próbek o objętości  $25,0 \text{ cm}^3$ , w kolbach znalazło się po  $0,160$  mmola Ca(II) i  $0,108$  mmola Mg(II). Na miareczkowanie sumy jonów wapnia(II) i magnezu(II) (czyli  $0,268$  mmola) zużyto  $0,268 \text{ mmola} / 0,010 \text{ mmol/cm}^3 = 26,8 \text{ cm}^3$ . Na miareczkowanie drugiej próbki ( $0,160$  mmola Ca(II)) zużyto  $0,160 \text{ mmola} / 0,010 \text{ mmol/cm}^3 = 16,0 \text{ cm}^3$ .
- b. Próbka zawiera  $0,108$  mmola  $\text{Mg}^{2+}$ , to oznacza że w roztworze może pozostać  $1,08 \cdot 10^{-4}$  mmola wolnych jonów  $\text{Mg}^{2+}$  (niezwiązanych w osadzie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , odpowiada to stężeniu  $1,08 \cdot 10^{-4}$  mmola /  $60 \text{ cm}^3 = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . Ze względu na równowagę:  $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{s0} = 2 \cdot 10^{-11}$ ;  $[\text{OH}^-]^2 = K_{s0} / [\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-11} / 1,80 \cdot 10^{-6}$ , czyli  $[\text{OH}^-] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . W rezultacie  $\text{pOH} = 2,5$ , a  $\text{pH} = 11,5$ . Stężenie jonów  $\text{OH}^-$  odpowiada nadmiarowemu stężeniu KOH, stąd liczba moli KOH pozostałego w nadmiarze wyniosła  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/cm}^3 \cdot 60 \text{ cm}^3 = 0,20 \text{ mmola} = n_2$ . Na wytrącenie osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  potrzeba  $0,108 \text{ mmola} \cdot 2 = 0,216 \text{ mmola} = n_1$ , czyli łącznie do kolby należy wprowadzić  $n_2 + n_1 = 0,20 + 0,216 = 0,416$  mmola KOH, aby wytrącić osad i uzyskać na początku miareczkowania odpowiednie środowisko reakcji.
- c. W trakcie reakcji z jonami wapnia uwolniło się  $0,160 \text{ mmola} \cdot 2 = 0,320$  mmoli jonów  $\text{H}^+$ , które zobojętnią jony  $\text{OH}^-$  z rozpuszczonego KOH. W rezultacie  $n_3 = 0,320$  mmoli. Oznacza to, że do kolby należy w sumie dodać  $0,416$  (czyli  $n_1 + n_2$ ) +  $0,320$  (czyli  $n_3$ ) =  $0,736$  mmola KOH.
- d. Pierwsza kolba zawierała bufor amonowy ( $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$ ) w równych stężeniach.

Stała dysocjacji:  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ , a po przekształceniach:

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

Ponieważ przed rozpoczęciem miareczkowania liczby milimoli (stężenia) form  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$  były równe, to  $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$ .

W trakcie miareczkowania zachodzi reakcja:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ , prowadząca do obniżenia pH. Ponieważ liczba milimoli jonów  $\text{H}^+$  uwolnionych w reakcji  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  z jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , wynosi  $(0,160 + 0,108) \cdot 2$  milimoli =  $0,536$  milimola, a początkowa liczba milimoli  $\text{NH}_3$  (lub  $\text{NH}_4^+$ ) wynosi  $0,1 \text{ mmol/cm}^3 \cdot 60 \text{ cm}^3 = 6$  milimoli, dla punktu końcowego miareczkowania można

zapisać:

$$\text{pH} = 9,20 + \log \left( \frac{6 - 0,536}{6 + 0,536} \right) = 9,12$$

W trakcie miareczkowania wartość pH obniżyła się o 0,08 jednostki.

### Punktacja:

a. Za wyznaczenie objętości:	2 × 2 pkt. = 4 pkt.
b. Za wyznaczenie pH:	3 pkt.
Za obliczenie liczby moli KOH potrzebnego na wytrącenie osadu ( $n_1$ ):	2 pkt.
Za obliczenie sumarycznej liczby moli KOH ( $n_1 + n_2$ ):	1 pkt.
c. Za obliczenie liczby moli KOH potrzebnego do zobojętnienia jonów $H^+$ ( $n_3$ ):	2 pkt.
Za obliczenie sumarycznej liczby moli KOH:	2 pkt.
d. Za wyprowadzenie równania pozwalającego obliczyć wartość pH:	2 pkt.
Za podanie początkowej wartości pH:	1 pkt.
Za obliczenie końcowej wartości pH:	3 pkt.

**RAZEM: 20 pkt.**

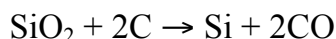
### ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Właściwości pierwiastka i jego związków wskazują, że jest to krzem, co można potwierdzić korzystając z podanego składu związku z węglem.

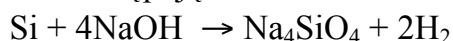
$$n_{Si} : n_C = \frac{70}{M_{Si}} : \frac{30}{M_C} = 2,49 : 2,50 \approx 1 : 1$$

Związek **A** to węgiel krzemu SiC, nazwany także zwyczajowo karborundem.

- b. Krzem powstaje w reakcji ditlenku krzemu z nadmiarem węglem, która zachodzi zgodnie z równaniem:

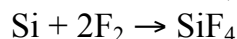


Reakcję z NaOH, zachodzącą z wydzielaniem wodoru i utworzeniem krzemianów, można zapisać w różny sposób, na przykład następująco:

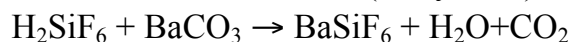


Równania reakcji można zapisać w równoważny sposób podając jako produkty również inne okso- i hydroksokrzemiany powstające w wyniku hydrolizy  $Na_4SiO_4$ .

- c. W reakcji z fluorem powstaje tetrafluorek krzemu  $SiF_4$  (związek **B**) zgodnie z równaniem:



W wyniku roztwarzania Si w mieszaninie kwasów azotowego i fluorowodorowego powstaje roztwór zawierający kwas heksafluorokrzemowy  $H_2SiF_6$  (związek **C**). W reakcji tego kwasu z  $BaCO_3$  wytrąca się heksafluorokrzemian baru  $BaSiF_6$  (związek **D**):



Rozkład termiczny  $BaSiF_6$  przebiega z wydzielaniem  $SiF_4$ :  $BaSiF_6 \rightarrow BaF_2 + SiF_4$

Taki przebieg reakcji jest zgodny z obserwowanym ubytkiem masy:

$$\Delta_m = \frac{M_{SiF_4}}{M_{BaSiF_6}} \cdot 100\% = \frac{104,09}{279,42} \cdot 100\% = 37,3\% \approx 37\%$$

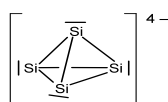
- d.  $SiF_4$  (**B**) tworzy proste tetraedryczne cząsteczki o liczbie koordynacyjnej równej 4. Natomiast w strukturze  $BaSiF_6$  (**D**) występuje anion  $SiF_6^{2-}$ , który ma budowę oktaedryczną ze względu na wiązanie sześciu równocennych ligandów  $F^-$  przez centrum koordynacji ( $Si^{4+}$ ):





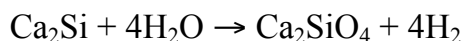
lub

- e.** Fosfor biały zbudowany jest z czworościennych cząsteczek  $P_4^0$ , w których każdy atom tworzy trzy wiązania oraz posiada wolną parę elektronów walencyjnych. Izoelektronową cząsteczką krzemu jest anion o wzorze  $Si_4^{4-}$ :



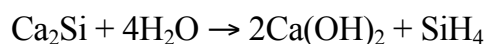
Związkiem **E** jest więc krzemek potasu o wzorze  $K_4Si_4$  (lub  $KSi$ ).

- f.** Proste, izolowane aniony krzemu będą się charakteryzowały obecnością oktetu elektronowego i dlatego można im przypisać formalny ładunek  $4-$ . Z kationami  $Ca^{2+}$  będą tworzyć związek o stechiometrii  $Ca_2Si$  (związek **F**). Reakcja hydrolizy  $Ca_2Si$  zachodzi głównie z wydzieleniem wodoru i utworzeniem ortokrzemianu (reakcja 1):



Równania reakcji można zapisać w równoważny sposób podając jako produkty również inne okso- i hydroksokrzemiany powstające w wyniku hydrolizy  $Ca_2SiO_4$ .

Obok wodoru w reakcji powstają również w niewielkiej ilości związki krzemu z wodorem, czyli silany. Najprostszy z nich, monosilan  $SiH_4$ , tworzy się w reakcji (2):



### Punktacja:

- |                                                                  |        |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>a.</b> Za zidentyfikowanie pierwiastka <b>X</b>               | 1 pkt. |
| Za określenie wzoru związku <b>A</b> oraz odpowiednie obliczenia | 1 pkt. |
| <b>b.</b> Za napisanie równania reakcji otrzymywania <b>X</b>    | 1 pkt. |
| Za napisanie równania reakcji roztwarzania <b>X</b> w NaOH       | 2 pkt. |
| <b>c.</b> Za określenie wzorów związków <b>B</b> i <b>C</b>      | 2 pkt. |
| Za podanie wzoru soli <b>D</b> potwierdzone obliczeniami         | 1 pkt. |
| Za napisanie równania reakcji rozkładu termicznego soli <b>D</b> | 1 pkt. |
| <b>d.</b> Za narysowanie budowy przestrzennej związku <b>B</b>   | 1 pkt. |
| Za narysowanie budowy przestrzennej anionu soli <b>D</b>         | 2 pkt. |
| <b>e.</b> Za podanie wzoru związku <b>E</b>                      | 1 pkt. |
| Za narysowanie wzoru elektronowego anionu w związku <b>E</b>     | 3 pkt. |
| <b>f.</b> Za podanie wzoru związku <b>F</b>                      | 1 pkt. |
| Za napisanie dwóch równań reakcji związku <b>F</b> z wodą        | 3 pkt. |

**RAZEM:**

**20 pkt.**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Zgodnie z prawem Lamberta=Beera absorbancja  $A = \epsilon cL$ . Umożliwia to łatwe przeliczenie wartości  $A$  na wartości odpowiadających im stężeń bromu  $c(\text{Br}_2) = A/\epsilon L$ .

Doświadczenie I		Doświadczenie II	
$t/s$	$c(\text{Br}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	$t/s$	$c(\text{Br}_2) / \text{mol dm}^{-3}$
0	0,0120	0	0,0125
10	0,0105	60	0,0114
20	0,0092	120	0,0104
30	0,0078	180	0,0095
40	0,0064	240	0,0085
50	0,0050	300	0,0075

Łatwo można zauważyć, że w obu doświadczeniach stężenie bromu jest z bardzo dobrym przybliżeniem liniową funkcją czasu. Tym samym zmiana stężenia bromu nie zależy od czasu, a więc reakcja jest zerowego rzędu względem tego reagenta.

Pozostałe reagenty są w dużym nadmiarze, więc ich stężenie jest praktycznie stałe i może być włączone do stałej szybkości. Stała szybkości reakcji jest równa współczynnikowi kierunkowemu prostej:

$$c(\text{Br}_2) = c_0(\text{Br}_2) - kt$$

$$c_{\text{I}}(\text{Br}_2) = c_{0\text{I}}(\text{Br}_2) - k_{\text{H}}t; k_{\text{H}} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$c_{\text{II}}(\text{Br}_2) = c_{0\text{II}}(\text{Br}_2) - k_{\text{D}}t; k_{\text{D}} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

b. Wartość efektu izotopowego wynosi  $\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4}}{1,67 \cdot 10^{-5}} = 8,4$

Obliczamy  $\Delta E_{\text{a}}$

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{Ae^{-E_{\text{aH}}/RT}}{Ae^{-E_{\text{aD}}/RT}} = e^{-\Delta E_{\text{a}}/RT}$$

$$\Delta E_{\text{a}} = E_{\text{aH}} - E_{\text{aD}} = -RT \ln(k_{\text{H}}/k_{\text{D}}) = -8,314 \cdot 293 \cdot \ln(8,4) = -5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c. Etapem decydującym o szybkości reakcji jest etap II, w którym następuje rozerwanie wiązania C–H lub C–D. Świadczy o tym znaczna wartość efektu izotopowego  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ .

Dodatkowe wyjaśnienie: stosując przybliżenie stanu stacjonarnego dla enolu jako produktu pośredniego można wyprowadzić ogólne równanie kinetyczne reakcji, które sprowadza się do równania rzędu zerowego (a ściśle pseudozerowego) tylko przy założeniu, że etap III jest bardzo szybki w porównaniu z etapem II.

d. Monobromowanie pentadeuteroacetonu prowadzi do następujących odmian izotopowych (izotopomerów) bromoacetonu:  $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{COCDHBr}$  (o konfiguracji *R* i *S*),  $\text{BrCD}_2\text{COCD}_2\text{H}$ . Określając skład mieszaniny należy dodatkowo wziąć pod uwagę większą ilość atomów deuteru

niż wodoru. Przyjmując ilość utworzonego bromopentadeuteroacetonu za jednostkę, względną ilość (molowo) dwóch pozostałych odmian można obliczyć następująco:

$$N(\text{CD}_3\text{COCDHBr}) = 2 \cdot 1/8,4 = 0,24$$

$$N(\text{BrCD}_2\text{COCD}_2\text{H}) = 3 \cdot 1/8,4 = 0,36$$

Skład mieszaniny w ułamkach molowych:

$$\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{Br} \quad 0,625$$

$$\text{CD}_3\text{COCDHBr} \quad 0,150$$

$$\text{BrCD}_2\text{COCD}_2\text{H} \quad 0,225$$

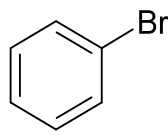
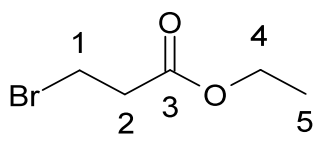
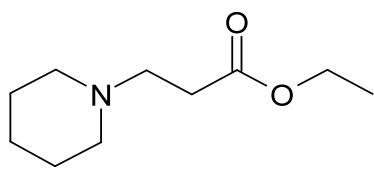
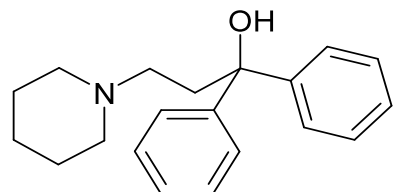
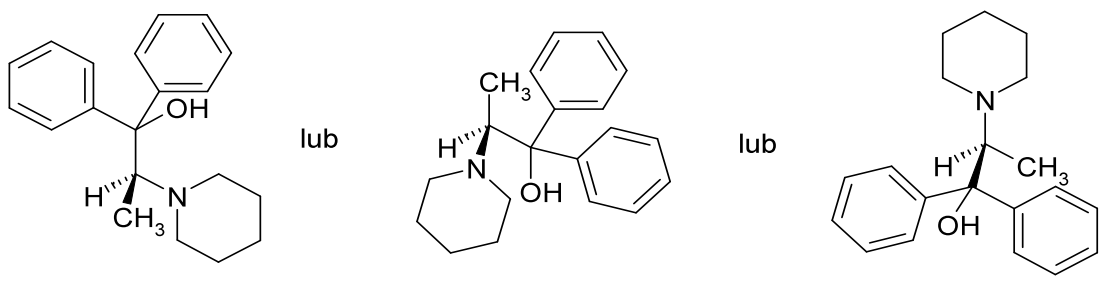
### Punktacja:

<b>a.</b> Za obliczenie stałych szybkości (wraz z jednostką)	6 pkt.
Za podanie rzędu reakcji	2 pkt.
<b>b.</b> Za obliczenie wartości efektu izotopowego	1 pkt.
Za obliczenie $\Delta E_a$	3 pkt.
<b>c.</b> Za prawidłowe wskazanie wraz z uzasadnieniem	2 pkt.
<b>d.</b> Za podanie wzorów produktów	3 pkt.
Za obliczenie składu mieszaniny	3 pkt.

**RAZEM**

**20 pkt.**

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 4:

<b>a.</b>		Warunki otrzymywania: Fe/Br <sub>2</sub> albo FeBr <sub>3</sub> /Br <sub>2</sub> albo AlBr <sub>3</sub> /Br <sub>2</sub>	
<b>b.</b>	brom;	<sup>79</sup> Br i <sup>81</sup> Br (o prawie równej zawartości)	
<b>c.</b>	związek A 	związek B 	związek E 
<b>d.</b>			

<b>e.</b>	$\delta(\text{ppm})$	Nr atomu węgla	<b>f.</b>	<b>A1:</b> $\text{CH}_3\text{-CHBr-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ dublet kwartet int. 3 int. 1
	4,19	(4)		
	3,58	(1)		
	2,92	(2)		
	1,29	(5)		

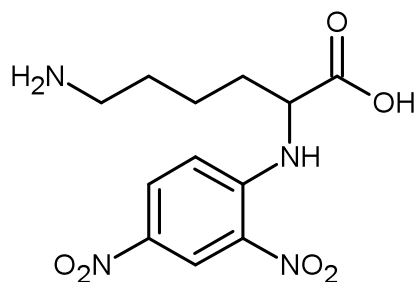
**Punktacja:**

- a.** Za podanie wzoru związku **F** i warunków jego otrzymywania z benzenu 2 + 2 pkt. = 4 pkt.
- b.** Za podanie nazwy lub symbolu pierwiastka **X** 1 pkt.  
Za podanie liczb masowych izotopów pierwiastka **X** 2 pkt.
- c.** Za podanie wzorów związków **A**, **B** i **E** 3 × 2 pkt. = 6 pkt.
- d.** Za podanie wzoru strukturalnego produktu **E1** o konfiguracji *S*. 3 pkt.  
(Za poprawny wzór związku, ale z odwrotną konfiguracją – 1 pkt.)
- e.** Za podanie interpretacji widma  $^1\text{H}$  NMR związku **A** 2 pkt.
- f.** Za wskazanie różnic w widmach  $^1\text{H}$  NMR związków **A** i **A1**. 2 pkt.

**RAZEM: 20 pkt.**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

**a.** Wzór związku **B**



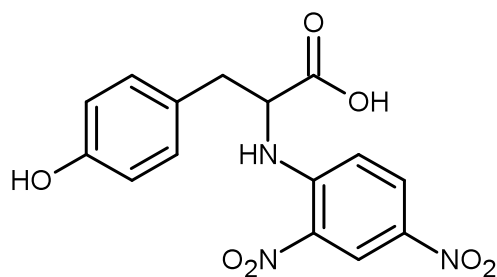
**Uzasadnienie:**

Masa molowa związku **B** jest równa 312 g/mol, a masa reszty 2,4-dinitrofenylowej wynosi 167 g/mol.

$(312-167+1)$  g/mol = 146 g/mol, to masa Lys lub Gln, ale tylko Lys spełnia warunki zadania.

Ponadto wiadomo, że grupa boczna aminokwasu zasadowego jest zacylowana, dlatego to grupa  $\alpha$ -aminowa musiała zostać przekształcona w pochodną 2,4-dinitrofenylową.

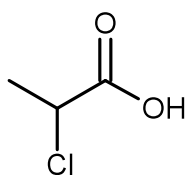
Wzór związku C



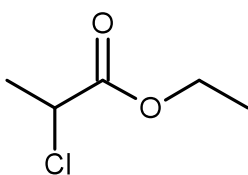
**Uzasadnienie**

$(347-167+1)$  g/mol = 181 g/mol. To masa molowa Tyr.

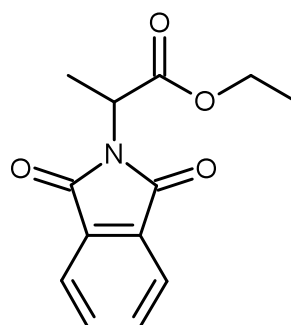
**b. X1**



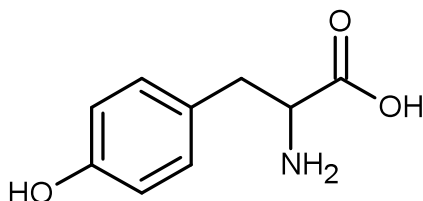
**X2**



**X3**



**c. A3 Tyr**



*Szukany aminokwasem musi być Tyr, bo jest to jeden z aminokwasów dających pochodną z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem. Wiadomo, że nie może to być Lys, bo tylko jedna reszta Lys występuje w sekwencji peptydu.*

**d. P1**

**Tyr-Ala-Phe**

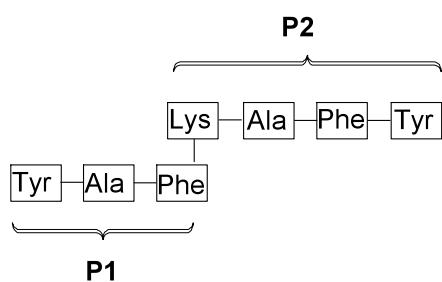
**Uzasadnienie:**

Peptyd nie ulega reakcji z trypsyną, nie zawiera więc w sekwencji **Lys**. Ulega natomiast reakcji z chymotrypsyną, musi więc zawierać aminokwas(y) aromatyczne. Aminokwasem N-końcowym musi być **Tyr** (reakcja z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem). Wiadomo ponadto, że w skład peptydu **P1** wchodzi aminokwas **A2**.

$399+2 \times 18$  (H<sub>2</sub>O)- 181 (Tyr) - 89 (A2) = 165 – masa **Phe**

**P2:****Lys-Ala-Phe-Tyr****Uzasadnienie:**

W skład peptydu **P2** musi wchodzić Ala, Lys, Tyr i Phe (zgodnie z treścią zadania). Wiadomo, że Tyr musi znajdować się na C-końcu, ponadto w wyniku reakcji z trypsyną odszczepiana jest Lys. Z kolei w wyniku reakcji z chymotrypsyną powstaje m.in. tripeptyd, którym musi być: Lys-Ala-Phe. Kolejność Ala-Phe nie może być odwrotna, bo wtedy nie powstanie tripeptyd po trawieniu chymotrypsyną.

**P****Uzasadnienie:**

Peptydy **P1** i **P2** mogą być połączone tylko w ten sposób (informacja o zacylowaniu łańcuchem peptydowym grupy w łańcuchu bocznym Lys (stanowi fragment wiązania peptydowego)). Ponadto aminopeptydaza i karboksypeptydaza odszczepiają Tyr. Sekwencja pozostałych reszt została uzasadniona wyżej.

**Punktacja:**

- |                                                               |                     |
|---------------------------------------------------------------|---------------------|
| <b>a.</b> Za podanie wzorów związków <b>B</b> i <b>C</b>      | 2 × 2 pkt. = 4 pkt. |
| Za uzasadnienie                                               | 2 × 1 pkt. = 2 pkt. |
| <b>b.</b> Za wzory związków <b>X1</b> , <b>X2</b> , <b>X3</b> | 3 × 2 pkt. = 6 pkt. |
| <b>c.</b> Za podanie aminokwasu <b>A3</b>                     | 1 pkt.              |
| <b>d.</b> Za podanie sekwencji <b>P1</b>                      | 1 pkt.              |
| Za uzasadnienie                                               | 2 pkt.              |
| Za podanie sekwencji <b>P2</b>                                | 1 pkt.              |
| Za uzasadnienie                                               | 2 pkt.              |
| Za podanie sekwencji <b>P</b>                                 | 1 pkt.              |
- (jeśli zawodnik nie zaznaczy, że wiązanie peptydowe między P1 i P2 utworzone jest przez grupę aminową w łańcuchu bocznym lizyny, nie przyznaje się punktu)*

**RAZEM:****20 pkt.**