

## CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### Zadanie A1

#### *Kwasy wokół nas*

- Do ogrzewania pewnego budynku zużyto w ciągu jednego sezonu grzewczego jedną tonę węgla zawierającego 5 % pirytu ( $\text{FeS}_2$ ). Zakładając, że gdyby powstały w czasie spalania  $\text{SO}_2$  całkowicie przekształcił się w  $\text{SO}_3$ , oblicz, ile litrowych butelek stężonego kwasu siarkowego(VI) (98% o gęstości  $1,836 \text{ g/cm}^3$ ) można otrzymać wykorzystując powstały  $\text{SO}_3$ .
- Sok grejpfrutowy zawiera 1 % wagowy kwasu cytrynowego, a napój typu Cola 0,07 % kwasu fosforowego(V). Oszacuj, który roztwór ma wyższe pH. Dla obu płynów przyjmij gęstość  $1 \text{ g/cm}^3$ . Uwzględnij tylko pierwszy etap dysocjacji.
- Roztwór kwasu siarkowego(VI) w akumulatorze samochodowym ma stężenie 40% , a jego gęstość wynosi  $1,303 \text{ g/cm}^3$ . Jakie jony:  $\text{SO}_4^{2-}$  czy  $\text{HSO}_4^-$  dominują w takim roztworze ?

Stałe dysocjacji kwasowej,  $K_a$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $6 \cdot 10^{-3}$ , kwas cytrynowy:  $8 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{HSO}_4^-$ : 0,01.

### Zadanie A2

#### *Związki glinu*

Próbkę metalicznego glinu roztworzono w kwasie solnym. Po odparowaniu części wody z roztworu wykryły się bezbarwne kryształy soli **A**, która zawierała 11,2% glinu, 39,8% tlenu, 44,1% chloru. Na podstawie badań rentgenostrukturalnych stwierdzono, że sól **A** jest zbudowana z kationów kompleksowych o liczbie koordynacyjnej wynoszącej 6. Próbkę otrzymanego związku poddano następnie rozkładowi termicznemu i stwierdzono, że proces ten zachodzi wieloetapowo. Jednym z produktów pośrednich jest związek **B**, którego powstawaniu towarzyszy 75,2% ubytek masy i wydzielanie się między innymi chlorowodoru. Ogrzewanie związku **B** w wyższej temperaturze prowadzi do utworzenia tlenku glinu.

#### *Polecenia:*

- Podaj wzór soli **A** i potwierdź go odpowiednimi obliczeniami.
- Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztwarzania glinu w kwasie solnym prowadzącej do powstania soli **A**.
- Naszkicuj i omów budowę przestrzenną kationu soli **A**.
- Wiedząc, że związek **B** nie zawiera chloru podaj jego wzór oraz napisz reakcję jego powstawania podczas rozkładu termicznego soli **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn kwaśny. Odpowiedź uzasadnij w oparciu o odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.

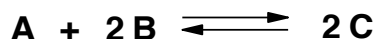
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Al – 26,98 g/mol, Cl – 35,45 g/mol, O – 16,00 g/mol, H – 1,008 g/mol

### Zadanie A3

#### ***Równowaga reakcji w fazie gazowej***

Rozważ przebiegającą w fazie gazowej reakcję opisaną równaniem:



W naczyniu o objętości 2 dm<sup>3</sup> mieszało po 0,1 mol reagentów A i B. Układ termostatowano w temperaturze  $T = 500 \text{ K}$  do osiągnięcia stałej wartości ciśnienia  $p = 3,326 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Ciśnienie standardowe wynosi  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ .

Przyjmując, że w podanych warunkach układ zachowuje się jak gaz doskonały, oblicz:

- a. skład mieszaniny wyrażony w ułamkach molowych;
- b. bezwymiarową stałą równowagi  $K$ ;
- c. standardową entalpię swobodną reakcji  $\Delta G^\circ$ ;
- d. stopień przereagowania  $\alpha$  substratu A;
- e. wartość  $\alpha$ , jeśli początkowa ilość moli A nie ulegnie zmianie, a substrat B zostałby użyty:
  - I) w ilości stechiometrycznej;
  - II) w 2-krotnym nadmiarze.

*Wyjaśnienie:* Bezwymiarową stałą równowagi definiujemy zastępując równowagowe stężenia reagentów  $c_i$  (ciśnienia cząstkowe  $p_i$  dla reakcji w fazie fazowej) ilorazami  $c_i / c^\circ$  ( $p_i / p^\circ$ ),  $c^\circ$  – stężenie standardowe ( $p^\circ$  – ciśnienie standardowe).

### Zadanie A4

#### ***Podstawowe zagadnienia z chemii organicznej.***

**A.** Do roztworu zawierającego 2 g HBr wprowadzono 2 g propenu, tak aby zapewnić całkowity przebieg reakcji.

- a. Oceń, czy roztwór po reakcji zawiera bromowodór. Uzasadnij swoją odpowiedź.
- b. Podaj nazwę i wzór strukturalny głównego produktu tej reakcji.

**B.** Ustal wzór sumaryczny węglowodoru zawierającego 80,0% mas. węgla.

**C.** Jedną z reakcji charakterystycznych dla aldehydów jest kondensacja aldolowa, w wyniku której tworzy się nowe wiązanie C-C i z dwu cząsteczek aldehydu powstaje cząsteczka produktu. Końcowym produktem kondensacji aldolowej aldehydu octowego jest monoaldehyd, który ma następujący skład pierwiastkowy: 68,54 % C, 8,63 % H i 22,83 % O. Wyprowadź wzór sumaryczny tego związku i podaj jego wzór strukturalny wiedząc, że jest on izomerem *trans*.

**D.** Wśród silnie wybuchowych pochodnych nitrowych propanu znajduje się związek, który wykazuje tzw. zerowy bilans tlenowy, czyli nie wymaga zużycia tlenu z otoczenia, gdyż zawiera go dokładnie tyle, ile potrzeba do rozpadu związku na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>.

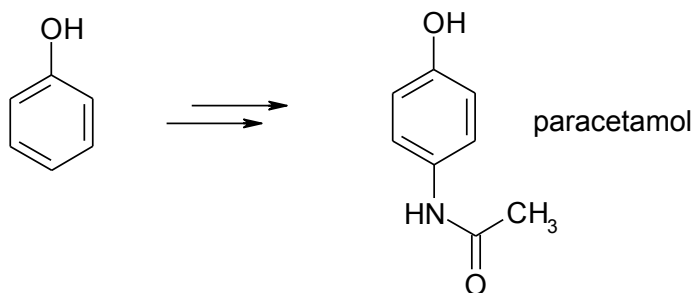
### ***Polecenia:***

- Wyznacz wzór sumaryczny związku i określ, ile grup nitrowych zawiera jego cząsteczka.
- Oblicz, jaka objętość produktów gazowych (objętość końcowa po rozprężeniu do ciśnienia normalnego, tzn. 1 atm.) wytworzy się z 1g tej substancji w temperaturze trzy razy wyższej od normalnej (819,45°K), zakładając, że te produkty w tej temperaturze zachowują się jak gazy doskonałe.

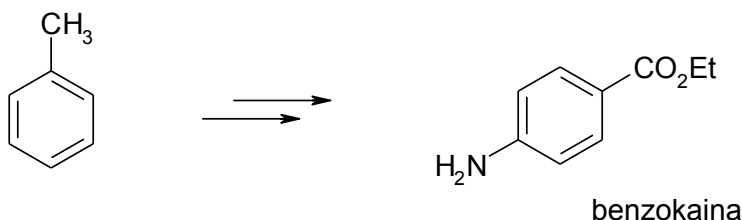
### **Zadanie A5**

#### ***Synteza leków***

**5.I.** Zaproponuj syntezę **paracetamolu**, leku o działaniu przeciwbólowym, wychodząc z fenolu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i bezwodnika octowego.



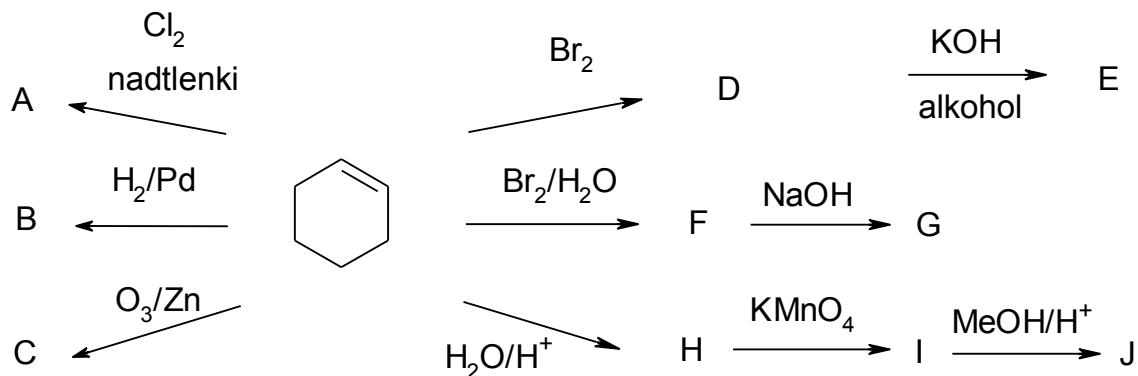
**5.II.** Zaproponuj syntezę **benzokainy**, stosowanej jako środek znieczulający o działaniu miejscowym, wychodząc z toluenu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i etanolu.



### **Zadanie A6**

#### ***Cykloheksen jako substrat wielu syntez***

Podaj wzory produktów reakcji z udziałem cykloheksenu (A-J), przedstawionych na poniższym schemacie.

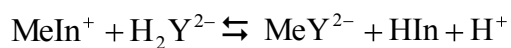


## Zadanie A7

### *Środki powierzchniowo czynne*

Środki powierzchniowo czynne (w skrócie SPC), zwane surfaktantami, charakteryzują się specyficzną budową cząsteczki. Wyróżnia się część hydrofobową w postaci długiego łańcucha węglowodorowego (ułatwiającego rozpuszczanie w tłuszczach) i część hydrofilową, odpowiedzialną za rozpuszczanie w wodzie. Surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody, dzięki czemu ułatwiają zwilżanie i usuwanie drobinek brudu. W zależności od rodzaju części hydrofilowej można podzielić je na kationowe, anionowe i niejonowe. Do związków anionowych można zaliczyć mydła – sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych.

Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, EDTA ( $H_2Y^{2-}$ ), tworzy kompleksy z jonami wielu metali, więc roztwór EDTA o znanym stężeniu stosuje się do oznaczania stężeń kationów metali metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Punkt końcowy miareczkowania ustala się za pomocą metalowskaźników. Są to barwne substancje, które tworzą z jonami metali kompleksy o innych barwach niż same te metalowskaźniki i o znacznie mniejszej trwałości niż kompleksy tych metali z EDTA. Typowym przykładem metalowskaźnika jest czerń eriochromowa T, niebieska w roztworze buforu amonowego a z jonami metali tworząca fioletowe kompleksy. Podczas miareczkowania EDTA reaguje z jonami metali związanymi z metalowskaźnikiem, zgodnie z równaniem:



Przykładem zastosowania tej metody może być oznaczanie twardości wody, którą określa się jako liczbę milimoli jonów wapnia i magnezu w 1 dm<sup>3</sup> wody. Innym sposobem ilościowego przedstawienia twardości wody są stopnie twardości, odpowiadające zawartości 10 mg CaO w 1 dm<sup>3</sup> wody. Kompleksy metali z EDTA różnią się trwałością i np. kompleks  $MgY^{2-}$  jest mniej trwały niż  $CaY^{2-}$ .

### Badanie wpływu mydła na twardość wody

Przed oznaczeniem twardości wody jony innych metali, np. żelaza, glinu należy usunąć przez wytrącenie wodorotlenków przy kontrolowanym pH (wobec czerwieni metylowej), przy czym ewentualne żelazo(II) utlenia się do Fe(III).

Pobrano 200 cm<sup>3</sup> badanej wody. Dodano 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego i doprowadzono do wrzenia. Do gorącego roztworu dodano 0,8 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku, po czym wprowadzono kroplę czerwieni metylowej i dodawano roztwór amoniaku (1+9) aż do zmiany zabarwienia roztworu z czerwonego na żółte. Roztwór ogrzewano celem koagulacji wytrąconego osadu, po czym osad odsączono na sączku średniej gęstości. Przesącz po ostudzeniu przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

Z kolby miarowej pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm<sup>3</sup> do kolb stożkowych o pojemności 300 cm<sup>3</sup>. Dodano po 5 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA, którego 22,4 cm<sup>3</sup> odpowiada 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 0,01 mmol cm<sup>-3</sup>. Zmianę zabarwienia roztworu z fioletowej na granatową zauważono po dodaniu 14,6 i 14,7 cm<sup>3</sup> titranta.

Ponownie pobrano dwie porcje roztworu po 100,00 cm<sup>3</sup> do kolb miarowych o pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Do każdej dodano 20 cm<sup>3</sup> roztworu mydła uzupełniono do kreski wodą destylowaną. W kolbach pojawił się biały, kłaczkowaty osad. Zawartość kolb przesączono przez suchy sączek karbowany, zbierając przesącze w suchych naczyniach. Z każdego przesącza pobrano po 100 cm<sup>3</sup> roztworu, dodano po 5 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH 10, szczyptę czerni eriochromowej T i miareczkowano roztworem EDTA. Punkt końcowy miareczkowania zauważono po dodaniu 5,2 i 5,4 cm<sup>3</sup> titranta.

***Polecenia:***

- Podaj równania reakcji zachodzących podczas usuwania jonów Fe(II) i Al(III) z badanej wody.
- Oblicz, ile milimoli wapnia i magnezu znajduje się w 1 dm<sup>3</sup> badanej wody. Podaj twardość wody w stopniach twardości. Zapisz równanie reakcji zachodzącej w punkcie końcowym miareczkowania.
- Opisz krótko proces, który zachodzi po dodaniu roztworu mydła do twardej wody.
- Podaj zależność pomiędzy zawartością milimoli wapnia i magnezu a stopniem twardości.
- W jakim celu dodaje się do wyrobów kosmetycznych EDTA?

**CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE**

**Zadanie B1**

***Amfoteryczność wodorotlenku cynku***

1 milimol wodorotlenku cynku umieszczono w zlewce zawierającej 100 cm<sup>3</sup> wody. W wyniku częściowego rozpuszczania tego osadu i ustalenia się równowagi, w roztworze ustali się pewne stężenie uwodnionych jonów Zn<sup>2+</sup> (opisywanych tu dla uproszczenia jako Zn<sup>2+</sup>).

- Oblicz równowagowe stężenie jonów Zn<sup>2+</sup> oraz pH tego roztworu (dla uproszczenia, w obliczeniach można pominąć udział kompleksów jonów cynku z anionami OH<sup>-</sup>).
- Do roztworu tego dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, a następnie kolejne 20 cm<sup>3</sup> tego samego roztworu. W obu przypadkach oblicz stężenie jonów Zn<sup>2+</sup> oraz pH tego roztworu.
- Próbkę Zn(OH)<sub>2</sub> można też rozpuścić w roztworze NaOH, dzięki tworzeniu kompleksów Zn<sup>2+</sup> z jonami OH<sup>-</sup>. Oblicz, ile milimoli stałego NaOH trzeba dodać do wyjściowego roztworu (czyli przed dodatkiem kwasu), aby próbka Zn(OH)<sub>2</sub> całkowicie się rozpuściła? Dla uproszczenia, w obliczeniach uwzględniamy udział tylko dwóch form kompleksu, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Jakie będzie wtedy (po rozpuszczeniu próbki) stężenie nieskompleksowanych (uwodnionych) jonów Zn<sup>2+</sup> oraz pH tego roztworu?

Iloczyn rozpuszczalności Zn(OH)<sub>2</sub>:  $K_{s0} = 2 \cdot 10^{-16}$ ,

stała trwałości kompleksu Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>:  $\beta_3 = 1,5 \cdot 10^{14}$ ; Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>:  $\beta_4 = 3 \cdot 10^{15}$

## Zadanie B2

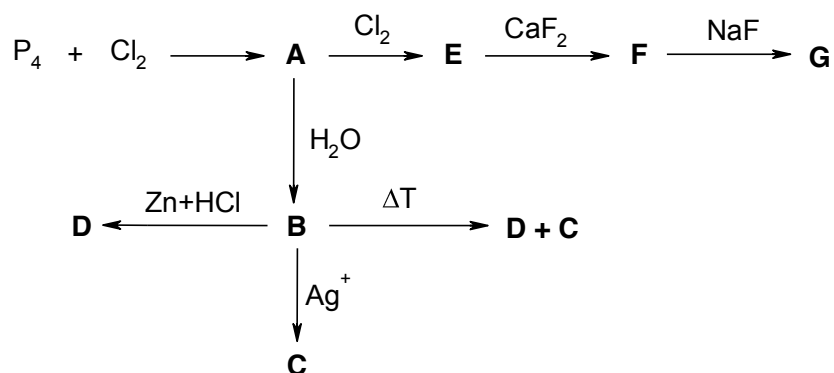
### *Związki fosforu*

Podczas spalania fosforu w strumieniu chloru powstaje związek **A**, który w temperaturze pokojowej jest cieczą. Pod działaniem wody ulega on hydrolizie z utworzeniem dwuprotonowego kwasu **B**. W wyniku ogrzewania kwas **B** ulega dysproporcjonacji, której produktami są: związek **C** oraz toksyczny gaz **D** o intensywnym zapachu. Reakcji towarzyszy 10,4% ubytek masy. Związek **B** w roztworze wodnym w stosunku do jonów srebra(I) pełni rolę reduktora, utleniając się do związku **C**. Natomiast w reakcji z metalicznym cynkiem w środowisku kwasu solnego związek **B** ulega redukcji do gazowego produktu **D**.

W wyniku reakcji związku **A** z nadmiarem chloru powstaje biały, krystaliczny związek **E**, który w fazie gazowej ma budowę cząsteczkową, a w fazie stałej ma budowę jonową. W wyniku reakcji związku **E** z fluorkiem wapnia w temperaturze 300°C powstaje gazowy związek **F**, który w reakcji z fluorkiem sodu daje krystaliczną, białą sól **G**. Związek ten krystalizuje w układzie regularnym i ma strukturę wywodzącą się ze struktury chlorku sodu (w pozycjach anionów chlorkowych występują aniony soli **G**).

### *Polecenia:*

a. Podaj wzory związków **A – G**.



b. Napisz w formie cząsteczkowej równania reakcji przedstawione na powyższym schemacie.

c. Omów budowę przestrzenną związków **A** i **E** w fazie gazowej.

d. Zaproponuj budowę przestrzenną oraz elektronową kationu i anionu występujących w stałym związku **E**.

e. W oparciu o definicję kwasów i zasad *Lewisa* omów właściwości kwasowo–zasadowe związku **F**.

f. Naskicuj komórkę elementarną związku **G**.

g. Oblicz gęstość komórki elementarnej fazy **G** wiedząc, że parametr *a* komórki elementarnej wynosi 7,61 Å.

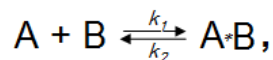
W obliczeniach przyjmij wartość liczby Avogadro:  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i wartości mas molowych: H – 1,008 g/mol; O – 16,00 g/mol; F – 19,00 g/mol; Na – 22,99 g/mol; P – 30,97 g/mol.

### Zadanie B3

#### ***Badania trwałości kompleksów metodą NMR***

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jest dobrze znaną chemikom organikom metodą badawczą służącą do identyfikacji związków oraz badania ich struktury, czyli konformacji, tautomerii, izomerii optycznej i innych właściwości strukturalnych. Mniej znanym zastosowaniem NMR jest jego wykorzystanie w pomiarach ilościowych. Pierwsze przykłady takich zastosowań to wyznaczanie stałych trwałości kompleksów opartych na wiązaniu wodorowym i wyznaczanie energii tego wiązania z początków lat 60-tych XX wieku. Około roku 1975 Jean-Marie Lehn (uczony francuski ze Strasburga) zastosował tę metodę do badania kompleksów eterów koronowych oraz badania ich stechiometrii i struktury, otwierając tym samym nową dziedzinę chemii zwaną „chemią supramolekularną”. Za te badania i zastosowanie do tego celu metody NMR J.-M. Lehn oraz dwaj uczeni amerykańscy D. J. Cram i Ch. J. Pedersen otrzymali w 1987 roku Nagrodę Nobla.

Metoda wykorzystująca NMR do wyznaczania stałych równowagi reakcji opiera się na eksperymentalnym stwierdzeniu, że przesunięcie chemiczne charakterystyczne dla jądra danego atomu w substancji w stanie wolnym i w stanie związanym z innym atomem, w pewnych warunkach ulega „uśrednieniu”, a udział przesunięć każdej z form w przesunięciu wypadkowym, będącym średnią ważoną, jest proporcjonalny do ułamków molowych tych form. Najprościej można to pokazać na przykładzie reakcji tworzenia kompleksu receptora A z „gościem” B:



która przebiega w obie strony ze stałymi szybkości  $k_1$  i  $k_2$ . Jeśli kompleks  $A \cdot B$  utworzony jest, na przykład, za pomocą wiązania wodorowego to można wówczas dokonać analizy na podstawie widma  $^1\text{H}$  NMR. Dla poprawnego wyznaczenia stałej trwałości kompleksu opartego o pomiar „uśrednionego” przesunięcia chemicznego wymagane jest, aby szybkość wymiany (szybkość tworzenia się i rozpadu kompleksu w stanie równowagi) była dużo większa od różnicy bezwzględnych wartości przesunięć chemicznych (mierzonych w Hz) receptora i kompleksu. Tylko wtedy, tj. w przypadku *wymiany szybkiej*, przesunięcia chemiczne pochodzące od receptora A w stanie wolnym,  $\delta_A$ , i w kompleksie,  $\delta_{AB}$ , dają średni sygnał NMR o przesunięciu chemicznym,  $\delta_{obs}$ , równym:

$$\delta_{obs} = x_A \cdot \delta_A + x_{AB} \cdot \delta_{AB}, \quad (1)$$

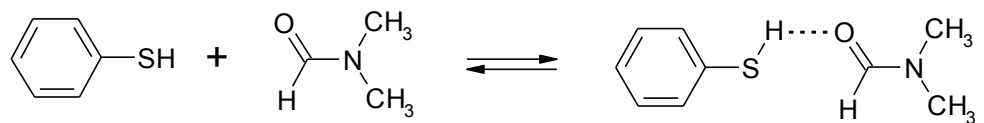
gdzie:  $x_A = [A]/([A] + [A \cdot B])$  i  $x_{AB} = [A \cdot B]/([A] + [A \cdot B])$  są, odpowiednio, ułamkami molowymi receptora i kompleksu w układzie reakcji w stanie równowagi odniesionymi tylko do składników dających analizowany sygnał NMR (nie uwzględnia się składnika B);  $\delta_{AB}$  jest przesunięciem chemicznym dla kompleksu, które przy *wymianie szybkiej* może nie być widoczne w widmie NMR i musi być wtedy traktowane w analizie jako wielkość, którą należy wyznaczyć.

Należy podkreślić, że w przypadku *wymiany wolnej* sygnały NMR nie ulegają „uśrednieniu”, równanie (1) nie jest prawdziwe i analiza widma NMR musi być wtedy oparta na innych prawach.

Eksperyment wyznaczania stałej równowagi reakcji przeprowadza się zwykle, ze względów

praktycznych, przy stałym stężeniu składnika dającego zmianę przesunięcia chemicznego w wyniku reakcji, a zmienia się stężenie drugiego składnika, które wprowadzić nie wchodzi do równania (1), ale musi się pojawić w równaniu na stałą równowagi. Kolejnym ważnym warunkiem jest, żeby składnik kompleksujący występował w nadmiarze (stężenia składnika kompleksującego B powinny być co najmniej 3-krotnie większe od stężenia receptora A). Więcej informacji na temat zasady NMR i jego wykorzystania można znaleźć w książce: R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych” PWN, Warszawa 2007.

Wykorzystując opisaną powyżej metodę wyznaczono stałą trwałości kompleksu utworzonego przez benzenotiol (BT) i dimetyloformamid (DMF):



Zbadano widma  $^1\text{H}$  NMR czystego benzenotiolu, który spełnia rolę receptora, oraz jego mieszanin z dimetyloformamidem występującym tu jako czynnik kompleksujący. Pomiary wykonano w temperaturze  $26^\circ\text{C}$  w kilku mieszaninach o różnych stężeniach DMF. Wyznaczono przesunięcie chemiczne czystego benzenotiolu,  $\delta_{BT} = 1,762$  ppm. W mieszaninach BT+DMF utrzymywano stałe stężenie początkowe receptora  $[BT]_0 = 0,05$  M. Stężenia początkowe dimetyloformamidu,  $[DMF]_0$ , w mieszaninach oraz odpowiadające im wypadkowe przesunięcia chemiczne,  $\delta_{obs}$ , podano w Tabeli 1.

**Tabela 1**

| stężenie DMF<br>$c / (\text{mol/dm}^3)$ | przesunięcie chemiczne<br>$\delta_{obs} / \text{ppm}$ |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 0,160                                   | 1,827                                                 |
| 0,257                                   | 1,865                                                 |
| 0,456                                   | 1,939                                                 |
| 0,615                                   | 1,993                                                 |
| 0,822                                   | 2,057                                                 |
| 1,004                                   | 2,110                                                 |
| 1,208                                   | 2,164                                                 |
| 1,523                                   | 2,241                                                 |

- Uwaga: 1) reakcja z utworzeniem wiązania wodorowego jest reakcją wymiany szybkiej,  
 2) proponujemy wprowadzenie następujących oznaczeń:  
 $c_k$  – stężenie kompleksu,  
 $[BT]_0$  – stężenie początkowe benzenotiolu,  
 $[BT]$  – stężenie benzenotiolu w stanie równowagi,  
 $[DMF]_0$  – stężenie całkowite dwumetyloformamidu (dla uproszczenia zapisu równań proponujemy wprowadzenie oznaczenia  $[DMF]_0 = c$ ),  
 $[DMF]$  – stężenie dwumetyloformamidu w stanie równowagi,  
 3) w warunkach zadania można przyjąć przybliżenie:  $[DMF] = [DMF]_0 - c_k \approx [DMF]_0$ .



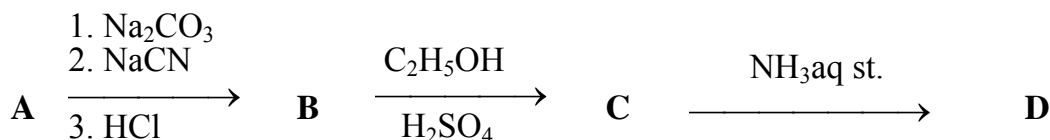
### ***Polecenia:***

- Podaj równanie stałej trwałości kompleksu BT-DMF,  $K$ .
- Podaj równanie opisujące zależność wypadkowego przesunięcia,  $\delta_{obs}$ , od odpowiednich stężeń oraz przesunięć chemicznych  $\delta_{BT}$  (dane) i  $\delta_k$  (nieznane przesunięcie chemiczne kompleksu).
- Wyprowadź zależność różnicy przesunięć ( $\delta_{obs} - \delta_{BT}$ ) od stałej trwałości kompleksu,  $K$  i stężenia początkowego DMF,  $c$ .
- Wykonaj przekształcenie równania z polecenia (c) tak, aby uzyskać liniową zależność:  $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT})$  od  $1/c$ .
- Narysuj wykres  $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT}) = f(1/c)$ .
- Oblicz stałą trwałości kompleksu,  $K$  i przesunięcie chemiczne kompleksu BT · DMF,  $\delta_k$ .
- Uzasadnij, dlaczego w warunkach zadania poprawne jest przyjęte założenie o przybliżeniu zaproponowanym w uwadze nr 3. Oblicz stężenie kompleksu,  $c_k$ , w mieszaninie o składzie najmniej korzystnym dla przyjęcia tego założenia, oraz stosunek  $c_k$  do początkowego stężenia DMF,  $c$ .

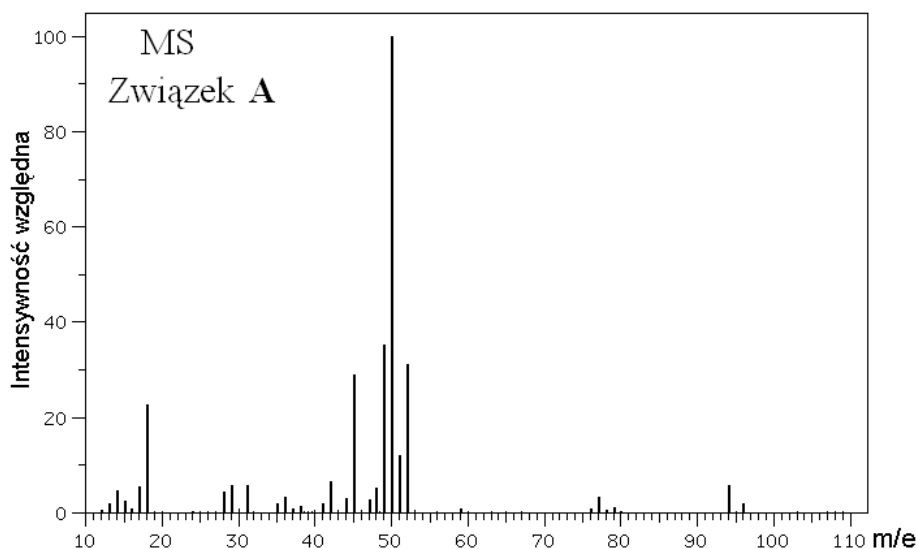
### **Zadanie B4**

#### ***Synteza organiczna***

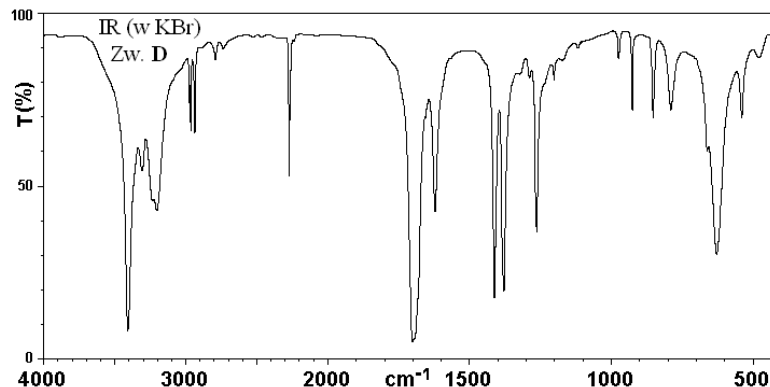
Dwufunkcyjny reagent **D** można otrzymywać według następującego ciągu reakcji:



Poniżej podane jest widmo MS (spektrometrii mas) związku **A**, a ponadto wiadomo że w widmie  $^1\text{H}$  NMR tego związku występują tylko dwa singlety przy  $\delta = 11,3$  i  $4,2$  ppm i o intensywności względnej odpowiednio 1 : 2.



Związek **D** zawiera 33,33% azotu i ma następujące widmo IR:



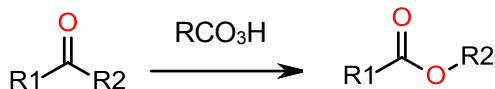
**Polecenie:** Zidentyfikuj związki **A – D**.

**Wskazówka:** W widmie MS związku **A** należy zwrócić uwagę przede wszystkim na dwa piki przy 94 i 96 m/e o stosunku intensywności ok. 3:1.

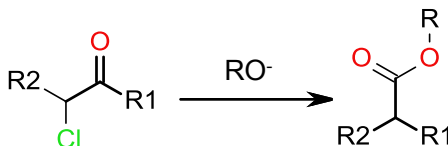
### Zadanie B5

#### *Nietypowe syntezy estrów i amidów*

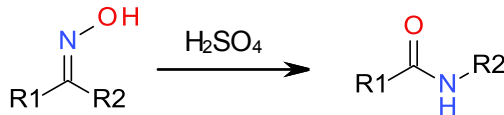
Estry i amidy najczęściej otrzymuje się w reakcji zaktywowanego kwasu karboksylowego odpowiednio z alkoholem lub aminą. Niekiedy jednak, związki te można otrzymać w bardziej nietypowy sposób, w wyniku różnego rodzaju przegrupowań. Jedną z takich "niekonwencjonalnych" metod syntezy estrów jest reakcja ketonów z nadkwasami, odkryta przez niemieckich chemików Baeyera i Villigera:



Innym przykładem nietypowej syntezy estrów jest przegrupowanie Favorskiego, któremu ulegają  $\alpha$ -halogenoketony w środowisku zasadowym:



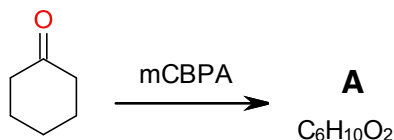
Syntezy amidów można dokonać na przykład działając w środowisku kwaśnym na oksymy (można zastosować kwas Broensteda jak i Lewisa). Jest to tzw. przegrupowanie Beckmana:



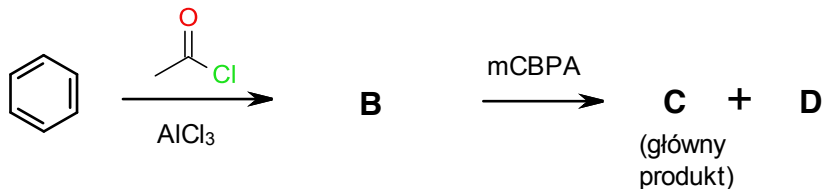
Mechanizm wszystkich trzech przegrupowań łączy to, że na pewnym etapie następuje zerwanie wiązania C-C i migracja jednego z podstawników (R) do heteroatomu (N lub O). Jeśli w cząsteczce występują dwie różne grupy mogące ulegać migracji (czyli np. jeśli w przypadku przegrupowania powyżej  $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ ) problemem okazuje się jej selektywność – teoretycznie w wyniku reakcji może powstawać mieszanina dwóch produktów. Często jednak jeden z produktów powstaje w przewadze. Wynika to z faktu, że "migracji" najmniej chętnie ulegają podstawniki pierwszorzędowe, a chętniej podstawniki wyższego rzędu oraz aromatyczne.

Z wymienionymi przegrupowaniami oraz problemem selektywności zapoznasz się bliżej rozwiązując poniższe problemy:

a. podaj strukturę związku A



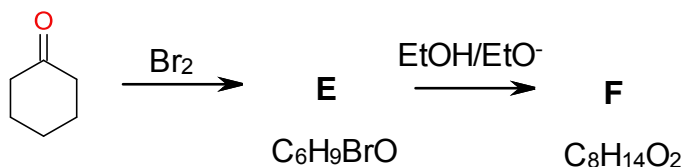
b. podaj struktury związków B, C i D



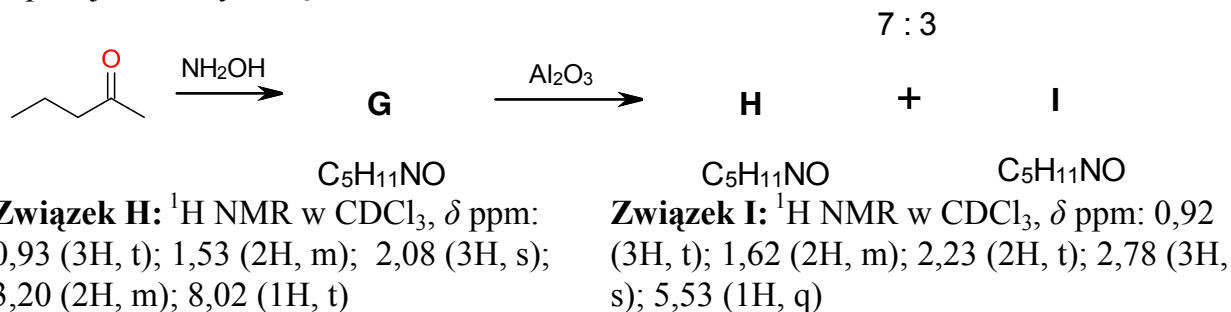
**Związek C:**  $^1H$  NMR w  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm: 2,30 (3H, s), 7,05-7,40 (5H, m)

**Związek D:**  $^1H$  NMR w  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm: 3,89 (3H, s), 7,35-8,0 (5H, m)

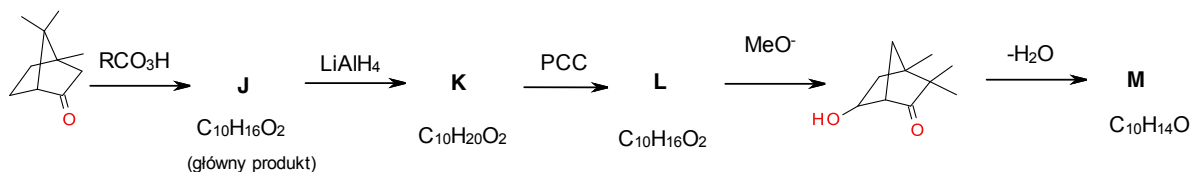
c. podaj struktury związków E i F



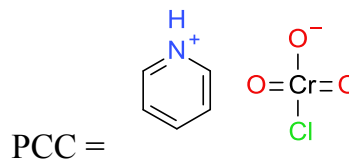
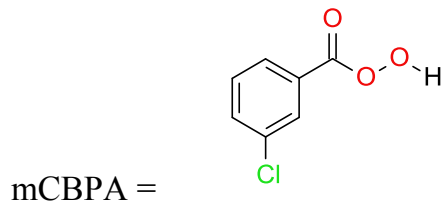
d. podaj struktury związków G, H oraz I



e. podaj struktury związków J, K, L, M



OBJAŚNIENIA:



PCC to łagodny utleniacz, który umożliwia przekształcanie alkoholi pierwszo- i drugorzędowych w odpowiednie związki karbonylowe

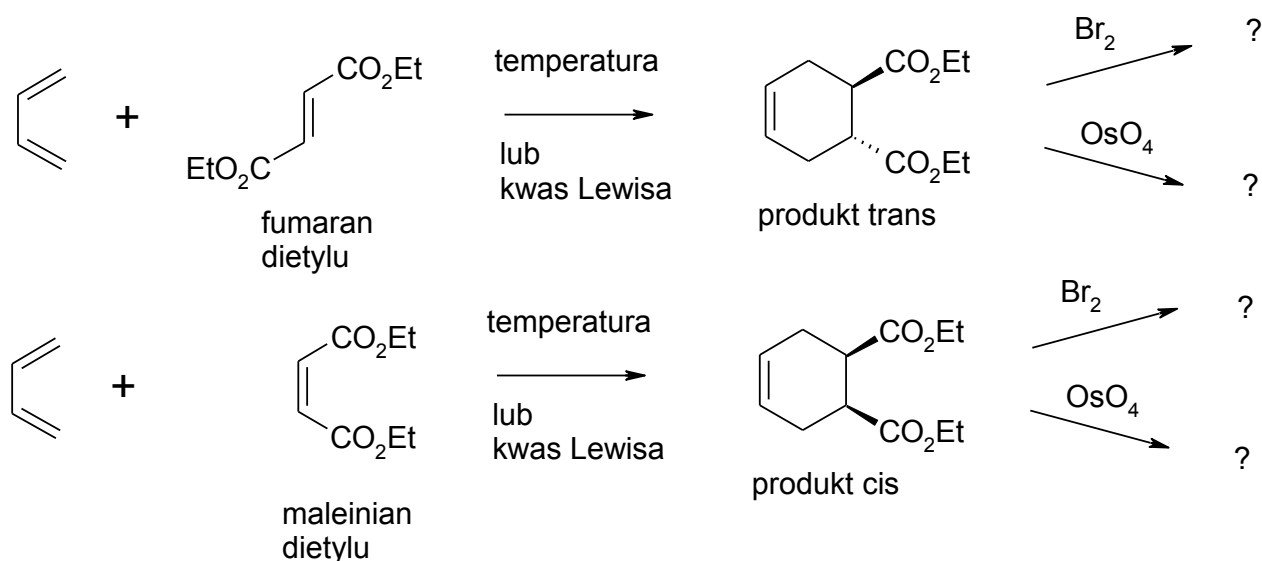
**Oznaczenia w NMR:** s = singlet, d = dublet, t = tryplet, q = kwartet, m = multiplet

## Zadanie B6

### *Synteza stereospecyficzna*

Jedną z dogodnych metod syntezy podstawionych cykloheksenów jest zastosowanie reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy sprzężonymi dienami a odpowiednimi alkenami. Reakcja ta przebiega w sposób stereospecyficzny, co oznacza, że struktura substratu (*Z* lub *E*) determinuje strukturę powstającego produktu (*cis* lub *trans*).

Poniżej przedstawiono dwie reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy 1,3-butadienem oraz fumaranem i maleinianem dietylu przebiegające w sposób stereospecyficzny. Produkty tych reakcji następnie poddano reakcji bromowania (w rozpuszczalniku organicznym) oraz dihydroksylacji z udziałem  $\text{OsO}_4$ , które również przebiegają w sposób stereospecyficzny.



### *Polecenia:*

- Określ, które z produktów reakcji Dielsa-Aldera są chiralne (podaj ich konfigurację absolutną).
- Narysuj wszystkie możliwe produkty bromowania oraz dihydroksylacji tych związków, uwzględniając ich stereospecyficzny charakter. Zaznacz które z nich są enancjomerami.

## Zadanie B7

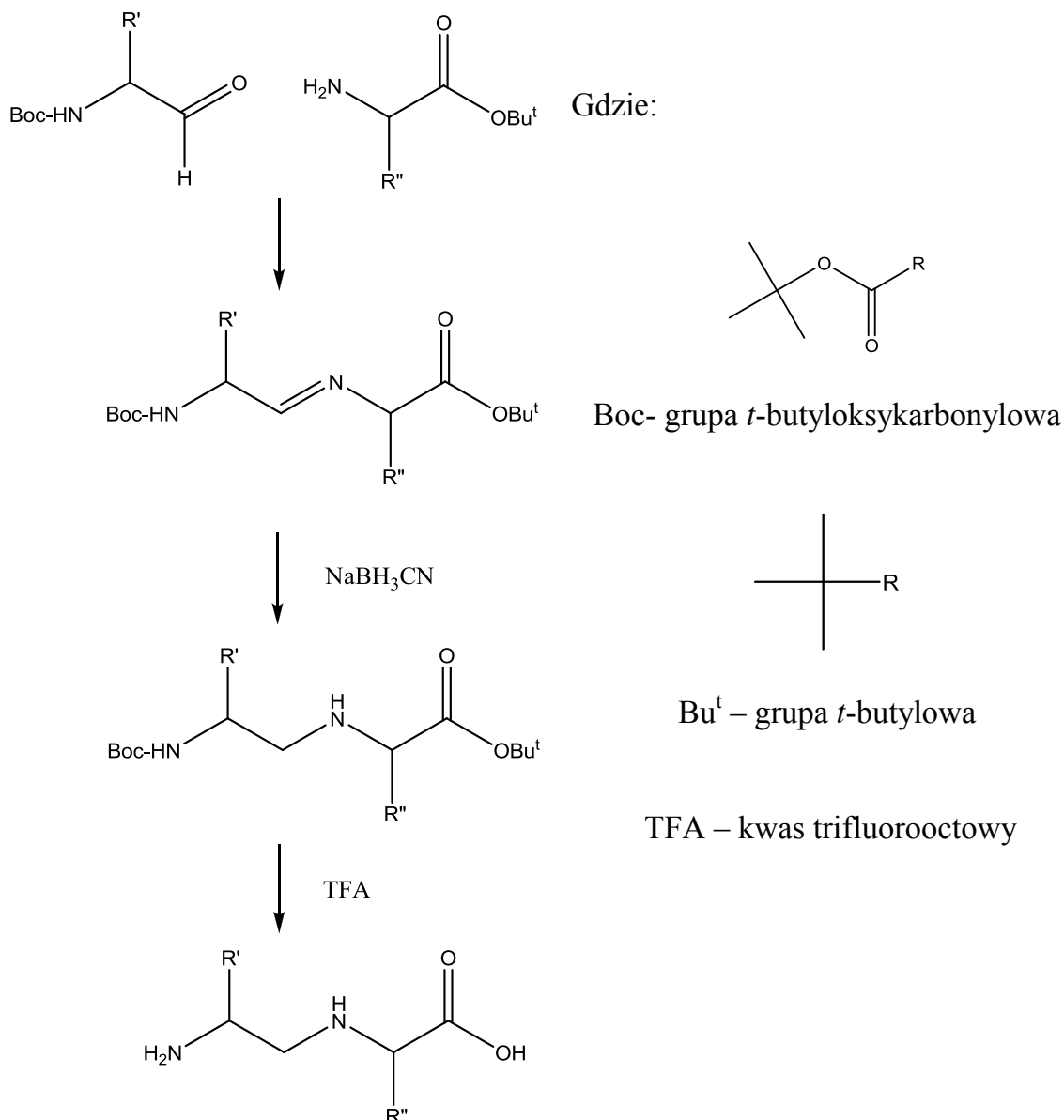
### *Struktura analogu tetrapeptydu*

W badaniach zależności aktywności biologicznej od struktury chemicznej biologicznie czynnych peptydów często syntezuje się analogi, w których część wiązań peptydowych zastępuje się innymi wiązaniami, które przypominają wiązania peptydowe, ale w przeciwieństwie do nich, nie są podatne na hydrolizę enzymatyczną.

Badanie związku **P**, będącego analogiem endogennego tetrapeptydu dało następujące rezultaty:

- W wyniku kwaśnej hydrolizy analogu **P** otrzymano fenyloalaninę (Phe), walinę (Val) i związek **X**.

- Oznaczenie aminokwasu znajdującego się na N-końcu tego analogu wykonano metodą Sangera. Okazało się, że powstała pochodna 2,4-dinitrofenylowa zawierała 11 atomów węgla.
- W wyniku działania na badany analog karboksypeptydazy (enzymu odcinającego C-końcowy aminokwas), w roztworze stwierdzono obecność fenyloalaniny.
- Związek **X** jest izosterem dipeptydu alanylo-alaniny (Ala-Ala) i zawiera w miejscu wiązania peptydowego -CO-NH- inne wiązanie, nie podatne na degradację enzymatyczną.
- Związek **X** można otrzymać w cyklu reakcji:



**Polecenie:** Korzystając z powyższych informacji ustal budowę związku **P**.

## Informacja do zadań B8 i B9

### *Ekstrakcja jonów metali*

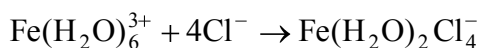
W układzie dwóch nie mieszających się faz ciekłych woda – rozpuszczalnik organiczny ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. Przykładem może być ekstrakcja bromu czy jodu, przez typowe rozpuszczalniki niepolarne (chloroform, toluen), które barwią się odpowiednio na kolor pomarańczowy i fioletowy. Pozwala to wykryć w roztworze śladowe ilości bromków lub jodków obok siebie, jeśli zastosuje się selektywne utlenianie tych jonów.

W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma ekstrakcja jonów metali, wykorzystywana do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, wykrywania i oznaczania poszczególnych składników z uwagi na charakterystyczne zabarwienie ekstrahowanych połączeń.

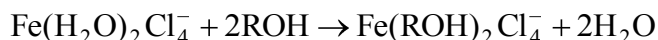
Ekstrakcja jonów metali ze środowiska wodnego wymaga zastąpienia cząsteczek wody w miejscach koordynacyjnych atomu centralnego innymi ligandami, które nadałyby jonom metali charakter hydrofobowy. Takimi ligandami mogą być cząsteczki rozpuszczalników organicznych zawierających atomy tlenu, np. alkohole, eter, czy ketony, które ogólnie nazywa się rozpuszczalnikami solwatującymi. Ponadto, aby utworzone połączenia były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego. Taki warunek spełniają agregaty złożone z protonowanego rozpuszczalnika organicznego (kation) i kompleksowego anionu zawierającego badany jon metalu oraz hydrofobowe ligandy.

Przykładem może być ekstrakcja chlorkowego kompleksu żelaza(III) alkoholem izoamylowym. Wyróżnia się następujące etapy:

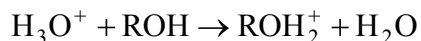
- tworzenie anionu kompleksowego



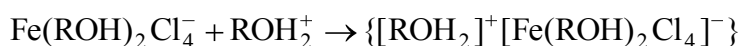
- solwatacja anionu przez cząsteczki alkoholu



- protonowanie cząsteczki alkoholu (lub inaczej solwatacja jonu hydroniowego)



- powstawanie solwatowanego agregatu, ekstrahowanego alkoholem



Znane są też układy asocjacyjne nie wymagające solwatacji. Należą do nich pary jonowe złożone z dużych kationów organicznych, takich jak jon tetrafenyloarsoniowy lub kationowych barwników, jak rodamina B, fiolet metylowy i dużych anionów np.  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ . Te asocjaty można ekstrahować rozpuszczalnikami niepolarnymi.

Zastosowanie ekstrakcji do rozdzielania i wykrywania jonów jest szczególnie przydatne, gdy należy wykryć niewielkie ilości jonów wobec przeważających ilości innych jonów. Ekstrakcja barwnych połączeń metali może stanowić podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania.

## **Zadanie B8**

### ***Wykrywanie śladowych ilości żelaza(III) wobec większych ilości chromu(III)***

W środowisku kwaśnym żelazo(III) tworzy z jonami tiocyjanianowymi ( $\text{SCN}^-$ ) barwny kompleks, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikiem solwatującym. Pozwala to wykryć śladowe ilości żelaza wobec innych, barwnych jonów, które nie tworzą kompleksów tiocyjanianowych.

Do intensywnie zielonego, kwaśnego roztworu zawierającego jony  $\text{Cr(III)}$  i prawdopodobnie niewielkie ilości jonów  $\text{Fe(III)}$  dodano kilka kropli 10% roztworu tiocyjanianu potasu a następnie wytrząsnięto z  $1\text{ cm}^3$  ketonu metyloizobutyłowego. Warstwa ciecży organicznej zabarwiła się na czerwono, co świadczy o obecności żelaza.

### ***Polecenia:***

- a. Przedstaw mechanizm ekstrakcji tiocyjanianowego kompleksu żelaza ketonem metyloizobutyłowym.
- b. Określ, jakie warunki muszą być spełnione, by ekstrakcji halogenkowego kompleksu żelaza(III) można było dokonać stosując rozpuszczalniki niepolarne, takie jak chloroform, chlorek metylenu.
- c. Zaproponuj sposób ekstrakcyjnego wydzielenia  $\text{Fe(II)}$  wiedząc, że jony te tworzą kompleks z 1,10-fenantroliną.

## **Zadanie B9**

### ***Oznaczanie niewielkich ilości złota(III).***

Jony złota(III) tworzą z jonami bromkowymi barwny kompleks, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikami solwatującymi. Otrzymanie barwnego ekstraktu umożliwia spektrofotometryczne oznaczenie niewielkich ilości złota.

Badaną próbkę o masie 0,25g, zawierającą odpadki jubilerskie, rozpuszczono w wodzie królewskiej, po usunięciu tlenków azotu przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$  i uzupełniono do kreski wodą.

Pobrano  $10\text{ cm}^3$  tego roztworu i umieszczono go w rozdzielaczu, po czym dodano  $5\text{ cm}^3$  stężonego kwasu bromowodorowego,  $10\text{ cm}^3$  eteru diizopropylowego i wytrząsano przez 1 minutę. Po rozdzieleniu faz, warstwę wodną przeniesiono do drugiego rozdzielacza i ponownie wytrząsano z  $10\text{ cm}^3$  eteru. Warstwę wodną odrzucono.

Połączone ekstrakty (zabarwione na żółto) przemyto roztworem kwasu bromowodorowego(1+2), przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $50\text{ cm}^3$  i uzupełniono eterem diizopropylowym do kreski. Za pomocą spektrofotometru dokonano pomiaru absorbancji ekstraktów przy długości fali 380 nm. Absorbancja ekstraktu zmierzona w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm wyniosła 0,384.

### Krzywa wzorcowa

Przygotowano ekstrakty diizopropylowe kompleksu bromkowego złota biorąc do ekstrakcji 0, 100, 200, 300, 400 i 500  $\mu\text{g}$  złota(III). (W tym celu pobrano 0, 1, 2, 3, 4 i 5  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego roboczego złota o stężeniu  $100 \mu\text{g cm}^{-3}$ ).

Ekstrakty przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ , uzupełniono do kreski eterem diizopropylowym i wymieszano. Zmierzono absorbancję tych roztworów w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm. Uzyskano następujące wyniki pomiarów:

| Objętość roztworu roboczego | Stężenie Au, $\mu\text{g cm}^{-3}$ | Absorbancja przy 380 nm |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 0                           | 0                                  | 0,007                   |
| 1                           | 4                                  | 0,101                   |
| 2                           | 8                                  | 0,204                   |
| 3                           | 12                                 | 0,301                   |
| 4                           | 16                                 | 0,403                   |
| 5                           | 20                                 | 0,505                   |

### ***Polecenia:***

- a.*** Podaj procentową zawartość złota w badanej próbce.
- b.*** Opisz działanie wody królewskiej. Napisz równanie reakcji roztwarzania złota w wodzie królewskiej.



## CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### Rozwiązanie zadania A1

- a.** 1 tona węgla zawiera 50 kg pirytu, czyli (masa molowa  $\text{FeS}_2 = 119,98 \text{ g/mol}$ ) 416,7 mola. W wyniku reakcji spalania:  
 $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$  powstanie 833,5 mola  $\text{SO}_2$ . W warunkach panujących w atmosferze część powstałego  $\text{SO}_2$  może przekształcić się w  $\text{SO}_3$ . Zakładając w uproszczeniu, że taka przemiana byłaby całkowita, powstanie 833,5 mola  $\text{SO}_3$ , który może utworzyć 833,5 mola czystego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 Stężony roztwór  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) ma stężenie molowe  $0,98 \cdot 1836 / 98,08 = 18,3 \text{ mol/dm}^3$ . W rezultacie z powstałego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  można otrzymać  $833,5 / 18,3 = 45,5$ , czyli ponad 45 litrów stężonego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- b.** 1  $\text{dm}^3$  soku grejpfrutowego zawiera 10 g kwasu cytrynowego (masa molowa = 192,12 g/mol), czyli jest roztworem o stężeniu,  $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ . Uwzględniamy tylko pierwszy etap dysocjacji:  
 $\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}^+$  o stałej:  
 $K_a = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+])$ . Po obliczeniu uzyskujemy  $[\text{H}^+] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 2,2$ .  
 1  $\text{dm}^3$  Coli zawiera 0,7 g kwasu fosforowego(V) (masa molowa = 98,00 g/mol), czyli jest roztworem o stężeniu,  $c = 0,007 \text{ mol/dm}^3$ . Uwzględniamy tylko pierwszy etap dysocjacji:  
 $\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}^+$  o stałej:  $K_a = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-] / [\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+])$ . Po obliczeniu uzyskujemy  $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , czyli  $\text{pH} = 2,4$ , w rezultacie wartość tylko nieco wyższą niż dla soku grejpfrutowego (rzeczywista wartość  $\text{pH}$  dla napoju typu Cola jest bliższa 3 ze względu na częściowe zobojętnienie kwasu fosforowego(V)).
- c.** 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jest kwasem o stężeniu  $c = 0,40 \cdot 1303 / 98,08 = 5,3 \text{ mol/dm}^3$ . W pierwszym etapie kwas jest całkowicie zdysocjowany, a dla drugiego etapu dysocjacji:  
 $K_a = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+](c - [\text{HSO}_4^-]) / [\text{HSO}_4^-]$ . Przyjmując, że  $[\text{H}^+] = 5,3 \text{ mol/dm}^3$  (lub więcej), po rozwiązaniu otrzymujemy  $[\text{HSO}_4^-] = 5,29 \text{ mol/dm}^3$  (lub prawie  $5,3 \text{ mol/dm}^3$ , jeżeli założyć  $[\text{H}^+] > 5,3 \text{ mol/dm}^3$ ). Oznacza to, że w podanych warunkach dominują jony  $\text{HSO}_4^-$ .

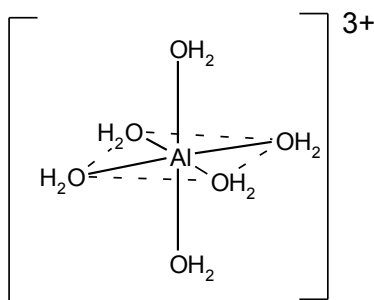
### Rozwiązanie zadania A2

- a.** W wyniku rozpuszczania glinu w kwasie solnym powstaje chlorek glinu, który krystalizuje w postaci soli zawierającej kationy sześćoakwaglinu(III). Z podanego składu możemy obliczyć stechiometrię związku **A**:

$$n_{\text{Al}} : n_{\text{Cl}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{11,2}{M_{\text{Al}}} : \frac{44,1}{M_{\text{Cl}}} : \frac{49,0}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,415 : 1,244 : 2,720 \approx 1 : 3 : 6$$

Na tej podstawie można zaproponować wzór soli **A**:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

- b.**  $2\text{Al} + 6\text{HCl} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2$
- c.** Kation sześćoakwaglinu(III) ma budowę oktaedryczną.



- d.** Ponieważ związek **B** nie zawiera chloru oznacza to, że rozkład termiczny soli **A** prowadzi do wydzielania się trzech cząsteczek chlorowodoru (w przeliczeniu na jedną cząsteczkę  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ). Obliczamy liczbę cząsteczek wody wydzielających się podczas rozkładu:

$241,45 \times 0,752 = 182,78 - 3 \times 36,46 = 73,40 \div 18,02 = 4$ . Reakcja rozkładu termicznego soli **A** prowadząca do powstania związku **B** przebiega następująco:



Związek **B** ma wzór  $\text{AlOOH}$ . Występuje on w postaci dwóch krystalicznych odmian polimorficznych nazywanych bemitem oraz diasprem.

- e. Kation sześćciokwaglinu(III) w roztworze wodnym ulega daleko posuniętej hydrolizie zgodnie z równaniem:



Powstające jony oksoniowe nadają kwaśny odczyn roztworowi soli **A**.

### Rozwiązanie zadania A3

- a. Obliczamy sumaryczną liczbę moli mieszaniny gazów korzystając z równania stanu gazu doskonałego:

$$n = RT/pV = 0,16 \text{ mol}$$

Można przyjąć, że w stanie równowagi mieszanina zawiera  $n_C$  moli produktu C. Wówczas liczba moli A musi być równa  $n_A = 0,1 - n_C/2$  a liczba moli B  $n_B = 0,1 - n_C$ .

$$\begin{aligned} n_A + n_B + n_C &= n \\ 0,1 - n_C/2 + 0,1 - n_C + n_C &= 0,16 \\ n_C &= 0,08 \text{ mol} \\ n_A &= 0,06 \text{ mol} \\ n_B &= 0,02 \text{ mol} \end{aligned}$$

Skład mieszaniny wyrażony w ułamkach molowych:

$$x_A = 0,375; x_B = 0,125; x_C = 0,5$$

- b. Obliczamy stałą równowagi reakcji K:

$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)} = \frac{x_C^2}{x_A x_B} \cdot \frac{p^\circ}{p} = K_x \cdot \frac{p^\circ}{p} = 12,83$$

- c. Obliczamy  $\Delta G^\circ$  reakcji:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- d. Stopień przereagowania substratu A wynosi  $\alpha = (n_{0A} - n_A)/n_{0A} = 0,40$

- e. I:  $n_{0A} = 0,1 \text{ mol}$   $n_{0B} = 0,2 \text{ mol}$

Wygodnie jest przyjąć ubytek substratu A jako niewiadomą  $a$ .

Wówczas równowagowa liczba moli A wynosi  $n_A = 0,1 - a$ , liczba moli B  $n_B = 0,2 - 2a$ , liczba moli C  $n_C = 2a$ , a łączna liczba moli  $n = 0,3 - a$ . Po podstawieniu do wzoru na stałą równowagi otrzymujemy wyrażenie:

$$K = \frac{x_C^2}{x_A x_B} \cdot \frac{p^\circ}{p} = \frac{\left(\frac{2a}{0,3 - a}\right)^2}{\left(\frac{0,1 - a}{0,3 - a}\right)\left(\frac{0,2 - 2a}{0,3 - a}\right)} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

gdzie ciśnienie całkowite w stanie równowagi  $p = (0,3 - a)RT/V$

Po podstawieniu i przekształceniu otrzymujemy równanie:

$$\frac{a^2}{(0,1 - a)^3} = \frac{KRT}{p^\circ V} = 266,7$$

Równanie to stosunkowo łatwo można rozwiązać w sposób przybliżony dobierając wartość  $a$  i pamiętając, że sens fizyczny mają tylko rozwiązania z przedziału  $0 < a < 0,1$ .

Otrzymujemy  $a = 0,073$  mol

Stopień przereagowania substratu A wynosi  $\alpha_i = a/0,1 = 0,73$

II:  $n_{0A} = 0,1$  mol  $n_{0B} = 0,4$  mol

Analogiczne postępowanie prowadzi do równania:

$$\frac{a^2}{(0,1 - a)(0,2 - a)^2} = 266,7$$

Otrzymujemy  $a = 0,0967$  mol

Stopień przereagowania substratu A wynosi  $\alpha_{ii} = a/0,1 = 0,967$

### **Rozwiązanie zadania A4**

- A. a.** Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:  $\text{HBr} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , czyli substraty reagują w stosunku 1 mol : 1 mol.

Masy molowe reagentów wynoszą:  $M_{\text{HBr}} = 80,91$  g/mol i  $M_{\text{propen}} = 42,08$  g/mol, więc w reakcji użyto następujące liczby moli:

$$n_{\text{HBr}} = 2 \text{ g} : 80,91 \text{ g/mol} = 0,025 \text{ mol} \quad n_{\text{propan}} = 2 \text{ g} : 42,08 \text{ g/mol} = 0,048 \text{ mol}$$

Propen został wzięty w nadmiarze, co oznacza, że bromowodór zostanie zużyty w całości. i roztwór po reakcji nie zawiera HBr.

- b.** Zgodnie z *regulą Miarkownikowa* głównym produktem jest 2-bromopropan (bromek izopropylu):  $\text{CH}_3\text{--CHBr--CH}_3$ .

- B.** Korzystając z mas molowych węgla i wodoru, stosunek masowy tych pierwiastków (80:20) można przeliczyć na stosunek liczb ich atomów w cząsteczce związku:

$$80 [\text{g}] : 12,01 \text{ g/mol} = 6,66 \text{ mol}$$

$$20 [\text{g}] : 1,01 \text{ g/mol} = 19,80 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 6,66/6,66 : 19,8/6,66 = 1 : 2,97 \approx 1 : 3. \text{ Wzór empiryczny: } \text{CH}_3.$$

Podwojony wzór empiryczny ma sens chemiczny:  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Szukanym węglowodorem jest etan.

- C.** Korzystając z mas molowych pierwiastków skład procentowy można przeliczyć na stosunek liczb atomów węgla wodoru i tlenu w cząsteczce związku:

$$68,54 [\text{g}] : 12,01 \text{ g/mol} = 5,71 \text{ mol}$$

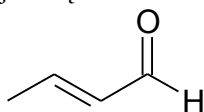
$$8,63 [\text{g}] : 1,01 \text{ g/mol} = 8,54 \text{ mol}$$

$$22,83 [\text{g}] : 16,00 \text{ g/mol} = 1,43 \text{ mol, a zatem:}$$

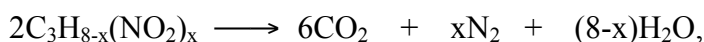
$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 5,71 / 1,43 : 8,54 / 1,43 : 1,43 / 1,43 = 3,99 : 5,97 : 1 \approx 4 : 6 : 1.$$

Wzór empiryczny produktu kondensacji aldolowej to:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ .

Skoro wiadomo, że związek jest monoaldehydem, to po pierwsze wyprowadzony wzór empiryczny jest jego wzorem sumarycznym i po drugie po odjęciu (formalnym) grupy CHO pozostaje do rozdysponowania fragment węglowodorowy  $\text{C}_3\text{H}_5$ . Może to być układ cykliczny cyklopropanu albo układ łańcuchowy z podwójnym wiązaniem. Układ cykliczny (formylocyklopropan, cyklopropylokarbonaldehyd) zawiera pierścień jednopodstawiony, a więc nie spełnia warunków zadania (nie może tworzyć izomerów geometrycznych). Również warunków zadania nie spełniają but-3-enal ani 2-metyloprop-2-enal (nie mają izomerów geometrycznych). Pozostaje więc *trans*-but-2-enal (aldehid krotonowy):



- D. a.** Ogólne równanie reakcji rozkładu nitrowych pochodnych propanu ma postać:



gdzie  $x$  = liczba grup nitrowych.

Bilans atomów tlenu:  $4x = 12 + 8 - x$ , skąd  $x = 4$ .

A więc wzór sumaryczny związku wynosi:  $C_3H_4(NO_2)_4$ , co wskazuje na tetranitropropan.

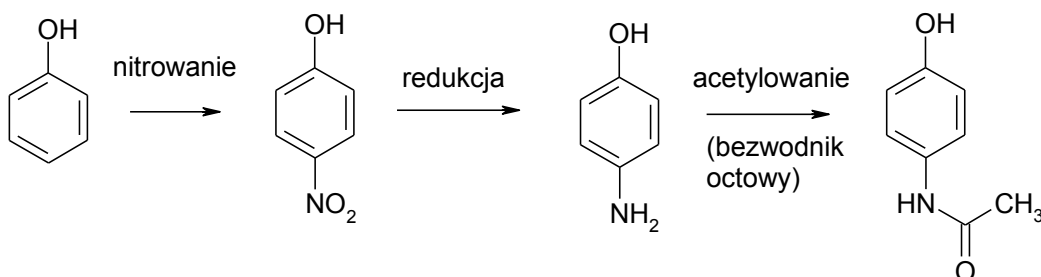
b. Masa molowa tetranitropropanu:  $M = 3 \cdot 12,01 + 4 \cdot 1,01 + 4 \cdot 14,01 + 8 \cdot 16,00 = 224,11 \text{ g/mol}$ ,  
więc 1 g tej substancji to  $1/224,11$  mola.

Według równania reakcji z 1 mola substratu tworzy się:  $3 (CO_2) + 2 (N_2) + 2 (H_2O) = 7$  moli gazów. A zatem produkty rozpadu 1 g substancji po sprowadzeniu do warunków normalnych zajęłyby:  $7 \cdot 22,4 [\text{dm}^3/\text{mol}] \cdot 1/224,11 [\text{mol}] = 0,7 \text{ dm}^3$ .

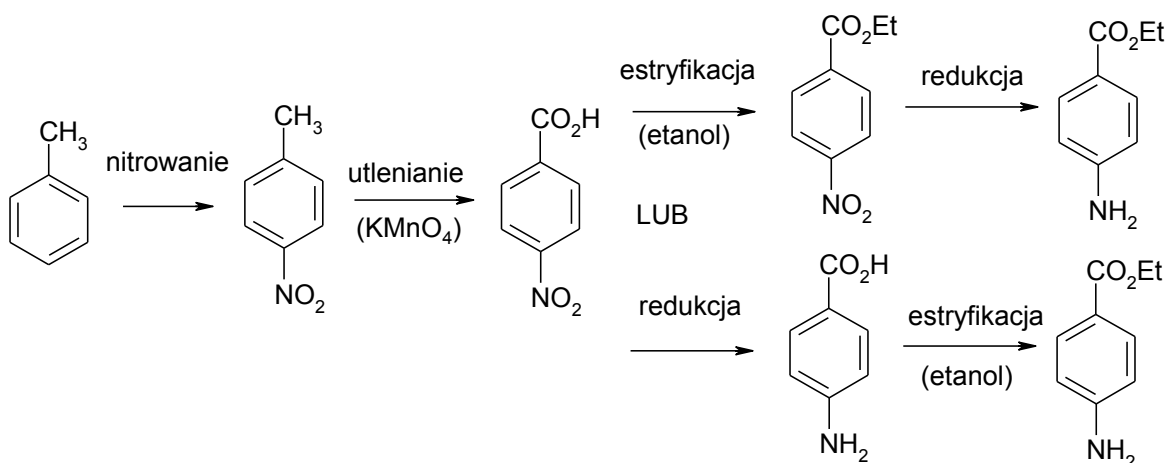
Z pierwszego prawa Gay-Lussaca (warunki izobaryczne) wynika, że w temperaturze trzy razy wyższej, produkty rozpadu 1 g tej pochodnej propanu zajmą objętość  $2,1 \text{ dm}^3$ .

### Rozwiązanie zadania A5

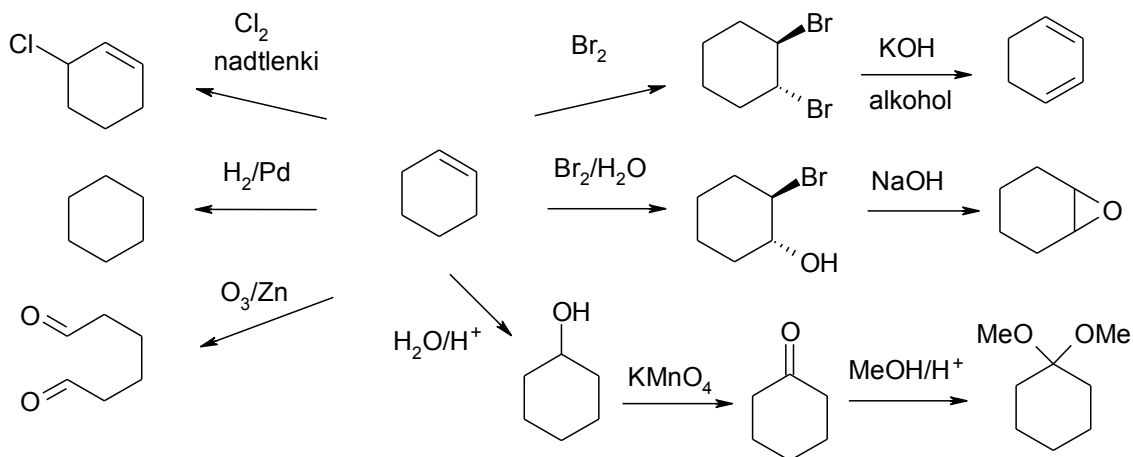
5.I.



5.II.

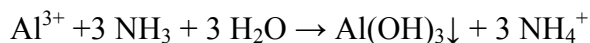
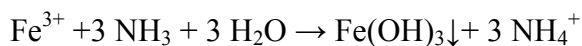
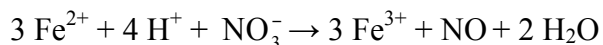


### Rozwiązanie zadania A6



## Rozwiązanie zadania A7

a. Równania reakcji:



b. Obliczamy stężenie roztworu EDTA:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Mg}^{2+}} = V_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{Mg}^{2+}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{V_{\text{Mg}^{2+}} \cdot c_{\text{Mg}^{2+}}}{V_{\text{EDTA}}}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{25,00[\text{cm}^3] \cdot 0,01[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}]}{22,4[\text{cm}^3]} = 0,01116 [\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}] = 0,01116 [\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}]$$

Obliczamy liczbę milimoli wapnia i magnezu:

$$n_{\text{Me}} = n_{\text{EDTA}}$$

$$n_{\text{Me}} = V_{\text{EDTA(st)}} \cdot c_{\text{EDTA}}$$

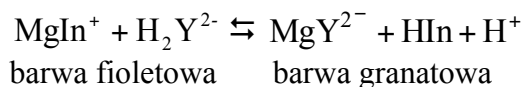
$$n_{\text{Me}} = 14,65[\text{cm}^3] \cdot 0,01116[\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}] = 0,1635[\text{mmol}]$$

w całej próbce jest:

$$n_{\text{Me}} = \frac{500[\text{cm}^3]}{100[\text{cm}^3]} \cdot 0,1635[\text{mmol}] = 0,8175[\text{mmol}]$$

W 1 dm<sup>3</sup> badanej wody jest 4,09 mmoli jonów wapnia i magnezu, co odpowiada 22,9 stopni twardości wody.

Jony wapnia tworzą z EDTA trwalszy kompleks. Z mieszaniny jonów wapnia i magnezu najpierw z EDTA przereagują jony wapnia. W punkcie końcowym miareczkowania zachodzi więc reakcja:



c. Po dodaniu do twardej wody roztworu mydła, a więc roztworu soli sodowych kwasów tłuszczowych, następuje wytrącanie osadu soli wapniowo-magnezowych kwasów tłuszczowych. Zawartość jonów wapnia i magnezu obniża się, o czym świadczy mniejsza twardość wody. Wynosi ona 2,96 milimoli jonów wapnia i magnezu w 1 dm<sup>3</sup> lub 16,65 stopnia twardości wody.

d. Zawartość 1 milimola jonów wapnia i magnezu w 1 dm<sup>3</sup> wody odpowiada zawartości 1 milimola tlenku wapnia. Masa 1 milimola tlenku wapnia to 56,08 mg. Tak więc:

$$1 \text{ mmol}_{\text{Me}} = 1 \text{ mmol}_{\text{CaO}} = 56,08 \text{ mg CaO}$$

$$1 \text{ mmol}_{\text{Me}} = 5,608 \text{ stopnia twardości}$$

$$1 \text{ stopień twardości wody} = 0,1783 \text{ mmoli jonów wapnia i magnezu w } 1 \text{ dm}^3 \text{ wody}$$

e. Dodatek EDTA do produktów kosmetycznych ma na celu wiązanie jonów metali w trwałe kompleksy. Zapobiega to niekorzystnym procesom zachodzącym w kosmetyku powodowanym obecnością wolnych jonów metali.

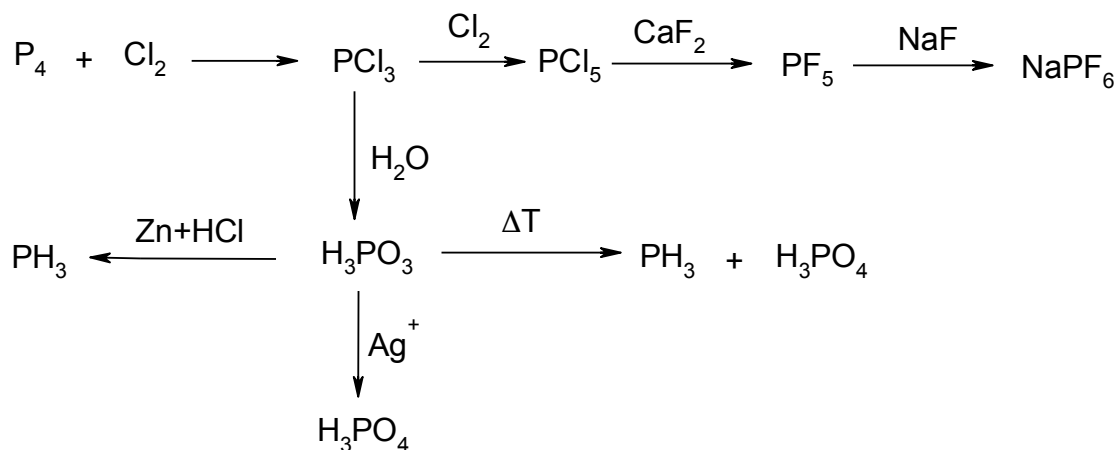
## CZĘŚĆ B – ZADANIA FAKULTATYWNE

### Rozwiązanie zadania B1

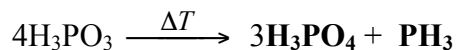
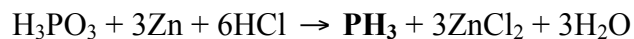
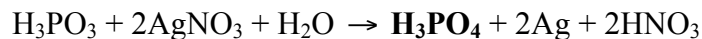
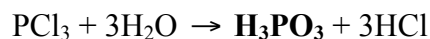
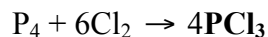
- a.** Ustala się równowaga:  $\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ , opisywana iloczynem rozpuszczalności:  $K_{s0} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ , przyjmując że  $[\text{Zn}^{2+}] = S$ ,  $[\text{OH}^-] = 2S$  ( $S$ : rozpuszczalność molowa), to  $K_{s0} = 4S^3$ , stąd  $S = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 = [\text{Zn}^{2+}]$   
 $[\text{OH}^-] = 2S = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pOH} = 5,1$ ,  $\text{pH} = 8,9$ .
- b.** Zachodzi reakcja:  $\text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 Ponieważ dodano 1 milimol HCl, powstało 0,5 milimola jonów  $\text{Zn}^{2+}$ , stąd:  
 $[\text{Zn}^{2+}] = 0,5 \text{ milimola} / 110 \text{ cm}^3 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Ponieważ jest jeszcze osad  $\text{Zn(OH)}_2$ , z równowagi opisaney iloczynem rozpuszczalności wynika, że:  
 $[\text{OH}^-] = (K_{s0} / [\text{Zn}^{2+}])^{1/2} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pOH} = 6,7$ , czyli  $\text{pH} = 7,3$ .  
 Po wprowadzeniu kolejnej porcji HCl (w sumie 3 milimole HCl), nastąpi rozpuszczenie  $\text{Zn(OH)}_2$  i pojawi się nadmiar kwasu (3 milimole – 2 milimole = 1 milimol).  $[\text{H}^+] = 1 \text{ milimol} / 130 \text{ cm}^3 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 2,1$ ;  $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ milimol} / 130 \text{ cm}^3 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .
- c.** Równowagi kompleksowania:  $\text{Zn}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_3^-$  oraz  $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-}$  są opisywane stałymi:  
 $\beta_3 = [\text{Zn(OH)}_3^-] / ([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^3)$  oraz  $\beta_4 = [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] / ([\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4)$ ,  
 stąd  $[\text{Zn(OH)}_3^-] = \beta_3 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3$  i  $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^4$ .  
 Rozpatrujemy taki dodatek NaOH, przy którym “znika” ostatnia porcja  $\text{Zn(OH)}_2$ , ale obowiązuje jeszcze równowaga dotycząca rozpuszczalności  $\text{Zn(OH)}_2$ :  $K_{s0} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ . Tym razem  
 $S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4)$ , czyli  
 $[\text{Zn}^{2+}] = S / (1 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4)$ .  
 Stąd  $K_{s0} = S [\text{OH}^-]^2 / (1 + \beta_3 [\text{OH}^-]^3 + \beta_4 [\text{OH}^-]^4)$ , czyli  $S = K_{s0} (1 / [\text{OH}^-]^2 + \beta_3 [\text{OH}^-] + \beta_4 [\text{OH}^-]^2)$ .  
 Przyjmując teraz, że  $S = 1 \text{ milimol} / 100 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$  oraz że o rozpuszczalności decyduje udział form kompleksowych (czyli  $\beta_3 [\text{OH}^-] + \beta_4 [\text{OH}^-]^2 \gg 1 / [\text{OH}^-]^2$ ),  
 to:  $[\text{OH}^-]^2 + (\beta_3 / \beta_4) [\text{OH}^-] - S / (K_{s0} \beta_4) = 0$ . Po rozwiązaniu równania kwadratowego otrzymamy  
 $[\text{OH}^-] = 0,106 \text{ mol/dm}^3$ .  
 Stąd  $\text{pOH} = 1,0$ , czyli  $\text{pH} = 13,0$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = K_{s0} / [\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$ .  
 Stosunek stężeń form  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  i  $\text{Zn(OH)}_3^-$  wynosi  $\beta_4 [\text{OH}^-] / \beta_3 = 2,1$   
 Łączna liczba milimoli wprowadzonego NaOH to: 10,6 milimola (zapewnienie odpowiedniego stężenia jonów  $\text{OH}^-$ ,  $0,106 \text{ mol/dm}^3$ ) +  $(2,1/3,1) \cdot 2 \text{ milimole}$  (przekształcenie  $2,1/3,1 \text{ milimola Zn(OH)}_2$  w kompleks  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ) +  $(1/3,1) \cdot 1$  (przekształcenie  $1/3,1 \text{ milimola Zn(OH)}_2$  w kompleks  $\text{Zn(OH)}_3^-$ ), czyli w sumie 12,3 milimola.

### Rozwiązanie zadania B2

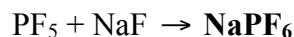
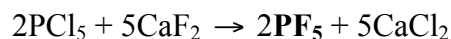
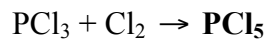
- a.** **A** –  $\text{PCl}_3$ ; **B** –  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; **C** –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; **D** –  $\text{PH}_3$ ; **E** –  $\text{PCl}_5$ ; **F** –  $\text{PF}_5$ ; **G** –  $\text{NaPF}_6$ . Schemat reakcji:



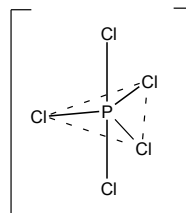
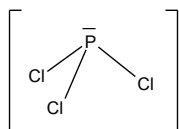
b. Powyższy schemat przedstawia następujące reakcje:



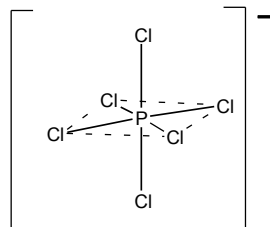
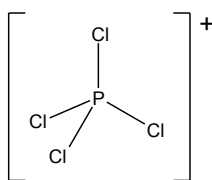
Potwierdzeniem powyżej reakcji jest obserwowany ubytek masy:  $\Delta m_{\%} = \frac{33,99\text{g}}{4 \cdot 81,99\text{g}} \cdot 100\% = 10,4\%$ .



c. Chlorek fosforu(III) w fazie gazowej ma budowę trójkątną przestrzenną, wywodzącą się z czworościanu foremnego (hybrydyzacja  $sp^3$ ), w którego w jednym z naroży występuje wolna para elektronowa. Chlorek fosforu(V) w fazie gazowej ma budowę bipiramidy trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ).



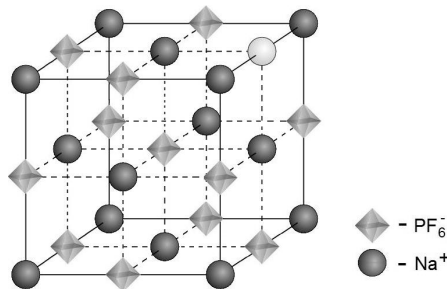
d. Chlorek fosforu(V) w fazie stałej ma budowę jonową i zbudowany jest z tetraedycznego kationu  $[\text{PCl}_4]^+$  oraz oktaedrycznego anionu  $[\text{PCl}_6]^-$ .



e. Reakcją kwasowo-zasadową w myśl definicji *Lewisa* jest przemiana polegająca na utworzeniu dwuelektronowego wiązania kowalencyjnego między kwasem a zasadą, przy czym zasadą jest donator pary elektronowej, a kwasem jej akceptor.

Fluorek fosforu(V) jest mocnym kwasem *Lewisa*, przyłączającym ligandy z utworzeniem związków sześciokoordynacyjnych fosforu, np.:  $\text{PF}_5 + \text{F}^- \rightarrow [\text{PF}_6]^-$

f. Struktura  $\text{NaPF}_6$  (związek **G**) wywodzi się ze struktury chlorku sodu, w której aniony chlorkowe  $\text{Cl}^-$  zastąpione są poprzez oktaedry  $[\text{PF}_6]^-$ . Komórka elementarna tego związku jest następująca:



g. Objętość komórki elementarnej dla układu regularnego obliczamy z wzoru:

$$V = a^3 = 440,71 \text{ \AA}^3.$$

Na podstawie rysunku komórki elementarnej możemy obliczyć ilość cząsteczek ( $Z$ ) związku **G** wchodzących w skład komórki elementarnej. *Jony leżące w narożach komórki należą w  $\frac{1}{8}$  do danej komórki elementarnej, leżące na krawędziach w  $\frac{1}{4}$ , na ścianach w  $\frac{1}{2}$ , natomiast leżące wewnątrz komórki należą w całości do danej komórki.* W soli **G** liczba kationów i anionów jest identyczna i wynosi  $Z = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ .

$$\text{Masa komórki elementarnej wynosi: } m = \frac{M_m \cdot Z}{N_A} = \frac{167,96 \cdot 4}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,116 \cdot 10^{-21} \text{ g.}$$

$$\text{Gęstość komórki elementarnej NaPF}_6 \text{ wynosi: } \rho_r = \frac{m}{V} = \frac{1,116 \cdot 10^{-21}}{440,71 \cdot 10^{-24}} = 2,53 \text{ g/cm}^3.$$

### Rozwiązanie zadania B3

a. Reakcja tworzenia kompleksu może być zapisana jako:  $\text{BT} + \text{DMF} \rightleftharpoons \text{BT} \cdot \text{DMF}$ .

Stałą równowagi reakcji tworzenia kompleksu, zwaną również stałą trwałości kompleksu, zapisujemy następująco:

$$K = \frac{c_k}{[\text{BT}] \cdot [\text{DMF}]} = \frac{c_k}{([\text{BT}]_0 - c_k) \cdot (c - c_k)} \quad (1)$$

Jak podano w treści zadania, DMF występuje w środowisku reakcji w nadmiarze, można więc zastosować przybliżenie  $c - c_k \approx c$  otrzymując równanie:

$$K = \frac{c_k}{([\text{BT}]_0 - c_k) \cdot c} \quad (2)$$

b. Wypadkowe przesunięcie chemiczne pochodzące od przesunięć BT i kompleksu BT·DMF obliczamy z r-nia (1) w treści zadania:

$$\delta_{obs} = \frac{[\text{BT}]_0 - c_k}{[\text{BT}]_0} \cdot \delta_{BT} + \frac{c_k}{[\text{BT}]_0} \cdot \delta_k, \quad (3)$$

pamiętając, że  $[\text{BT}]_0 = [\text{BT}] + c_k$ .

c. R-nie (3) przekształcamy otrzymując:

$$\delta_{obs} - \delta_{BT} = \frac{c_k}{[\text{BT}]_0} \cdot (\delta_k - \delta_{BT}) \quad (4)$$

a z r-nia (2) wyznaczamy  $c_k$  jako:

$$c_k = \frac{[\text{BT}]_0 \cdot c \cdot K}{1 + c \cdot K} \quad (5)$$

i wstawiając r-nie (5) do r-nia (4) otrzymujemy:

$$\delta_{obs} - \delta_{BT} = \frac{c \cdot K}{1 + c \cdot K} \cdot (\delta_k - \delta_{BT}) \quad (6)$$

d. Aby uprościć zależność (6) i pozbyć się sumy z mianownika zapisujemy tę równość jako równość odwrotności:

$$\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_{BT}} = \left( \frac{1}{c \cdot K} + 1 \right) \cdot \frac{1}{\delta_k - \delta_{BT}}, \quad (7)$$

a po wykonaniu mnożenia i przekształceniu otrzymujemy żadaną liniową zależność:

$$\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_{BT}} = \left( \frac{1}{K \cdot (\delta_k - \delta_{BT})} \right) \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\delta_k - \delta_{BT}} \quad (8)$$

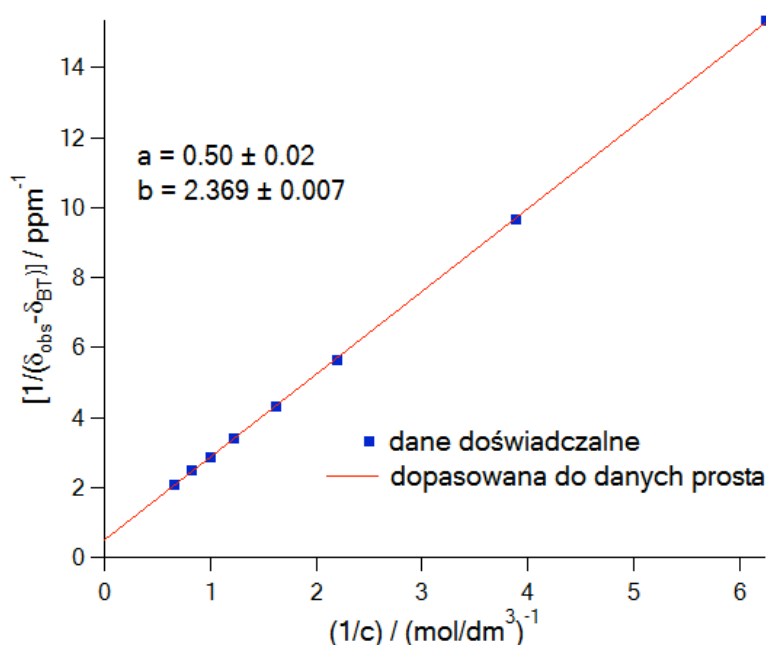


- e. Z r-nia (8) i danych zawartych w Tabeli 1 w treści zadania obliczamy odpowiednie odwrotności podane w Tabeli 2.

**Tabela 2**

| stężenie DMF<br>$c / (\text{mol/dm}^3)$ | przesunięcie chemiczne<br>$\delta_{obs} / \text{ppm}$ | $\frac{1}{\delta_{obs} - \delta_{BT}}$ | $1/c$    |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------|
| 0,160                                   | 1,827                                                 | 15,3479                                | 6,25     |
| 0,257                                   | 1,865                                                 | 9,67126                                | 3,89105  |
| 0,456                                   | 1,939                                                 | 5,64801                                | 2,19298  |
| 0,615                                   | 1,993                                                 | 4,33129                                | 1,62602  |
| 0,822                                   | 2,057                                                 | 3,39423                                | 1,21655  |
| 1,004                                   | 2,110                                                 | 2,86992                                | 0,996016 |
| 1,208                                   | 2,164                                                 | 2,48592                                | 0,827815 |
| 1,523                                   | 2,241                                                 | 2,08876                                | 0,656599 |

Z danych w Tabeli 2 sporządzamy zamieszczony niżej wykres.



- f. Jak widać z powyższego wykresu punkty pomiarowe układają się na linii prostej, której nachylenie jest równe  $b = \frac{1}{K \cdot (\delta_k - \delta_{BT})}$ , a punktowi przecięcia ekstrapolowanej prostej z osią y odpowiada wartość  $a = \frac{1}{\delta_k - \delta_{BT}}$ .

Wartości parametrów  $a$  i  $b$  możemy obliczyć za pomocą regresji liniowej korzystając z programu w kalkulatorze lub też odczytać parametr  $a$  z wykresu, a parametr  $b$  obliczyć z danych doświadczalnych dla dwóch dowolnych (najlepiej jednak najbardziej oddalonych) punktów. Wartość parametru  $a$  odczytana z wykresu jako przecięcie z osią y to  $a = 0,5$ , a wyznaczone z dwóch skrajnych punktów nachylenie prostej  $b$  daje wartość  $b = 2,371$ . Obliczone na tej podstawie przesunięcie chemiczne i stała trwałości kompleksu wynoszą, odpowiednio,  $\delta_k = 3,76$  ppm i  $K = 0,211$ .

Dla porównania, poszukiwane wielkości obliczamy również z parametrów  $a$  i  $b$  otrzymanych z dopasowania parametrów regresji (podanych na wykresie) i otrzymujemy stałą trwałości kompleksu  $K = 0,212$  i przesunięcie chemiczne dla kompleksu  $\delta_k = 3,76$  ppm.

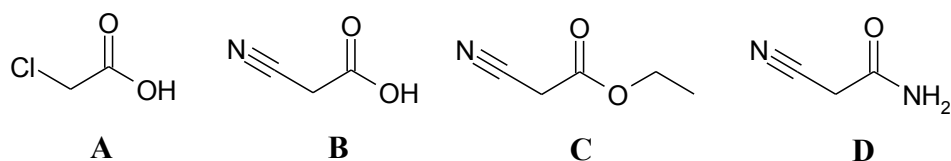
- g. Bez wprowadzania założenia, że stężenie kompleksu jest na tyle mniejsze od stężenia DMF, że prawdziwa jest zależność:  $[DMF] = [DMF]_0 - c_k \approx [DMF]_0$  (uwaga nr 3), w r-niu (1) na stałą równowagi  $K$  zmienna  $c_k$  wystąpiłaby w mianowniku w drugiej potęgze i wyznaczenie  $c_k$  tak, jak to zapisano w r-niu (5) nie byłoby możliwe. Nie możliwe byłoby również "zlinearyzowanie" zależności  $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT})$  od  $1/c$ . Dlatego w przypadku kiedy założenie, o którym mówimy nie jest prawdziwe, problem z powyższego zadania staje się bardziej skomplikowany. Fakt, że doświadczalnie wyznaczona zależność  $1/(\delta_{obs} - \delta_{BT})$  od  $1/c$  pokazana na powyższym rysunku jest rzeczywiście linią prostą potwierdza prawdziwość założenia. Dodatkowo możemy to sprawdzić (i potwierdzić) obliczając stężenie kompleksu dla najniższego z zastosowanych stężeń DMF, kiedy to nadmiar DMF w stosunku do BT jest tylko trzykrotny.

Z r-nia (5) obliczamy  $c_k$  dla  $c = 0,160 \text{ mol/dm}^3$  otrzymując stężenie kompleksu DMF·BT równe  $0.0016 \text{ mol/dm}^3$ , którego stosunek do początkowego stężenia DMF wynosi 1,03%. W przypadku pozostałych (wyższych) stężeń DMF ten stosunek będzie jeszcze mniejszy, a więc założenie, że  $[DMF]_0 - c_k \approx [DMF]_0 = c$  jest poprawne.

#### Rozwiązanie zadania B4

W widmie IR związku **D** znajduje się pasmo absorpcyjne przy ok.  $2250 \text{ cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla obecności potrójnego wiązania (albo dwóch skumulowanych wiązań podwójnych) w związku organicznym. Wiedząc, że związek **D** zawiera azot można złożyć roboczo obecność grupy  $\text{C}\equiv\text{N}$ . W analizowanym widmie występuje też pasmo grupy karbonylowej (przy ok.  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz pasmo drgań H-heteroatom (tlen albo bardziej prawdopodobnie azot, w zakresie  $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ ). Wiążąc zaobserwowane fakty ze schematem podanych reakcji można wyciągnąć wniosek, że grupa cyjankowa została wprowadzona w etapie **A**→**B** (jednym z odczynników był NaCN) i w trakcie dalszych przejść nie ulegała zmianie oraz, że amid mógł utworzyć się w etapie **C**→**D** (odczynnikiem był  $\text{NH}_3$ ).

Spośród dwóch singletów obecnych w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **A**, sygnał przy 11,3 ppm wskazuje wyraźnie na proton grupy karboksylowej. W widmie MS związku **A** należy określić (podane we wskazówce) piki przy  $m/e$  94 i 96 o charakterystycznym dla zawartości atomu chloru stosunku izotopowym 3:1. Są to piki molekularne związku **A** z izotopami  $^{35}\text{Cl}$  i  $^{37}\text{Cl}$ . A zatem związek **A** to kwas chlorooctowy (chloroetanowy). I dalej, etap **A**→**B** to reakcja podstawienia nukleofilowego atomu chloru przez grupę CN wykonana w środowisku zasadowym (z chlorooctanem sodu) z utworzeniem cyjanooctanu sodu. Po zakwaszeniu kwasem solnym utworzył się kwas cyjanooctowy (związek **B**). Etap **B**→**C** to reakcja estryfikacji, której produktem był cyjanooctan etylu (związek **C**). Etap **C**→**D**, zgodnie z przewidywaniami to amonoliza estru z utworzeniem cyjanoacetamidu (cyjanoetanoamid, związek **D**). Poprawność rozumowania potwierdza obliczenie zawartości azotu w cyjanoacetamidzie ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ ):  $28,02 : 84,08 \times 100\% = 33,33 \%$ . Wnioski końcowe (odpowiedź):

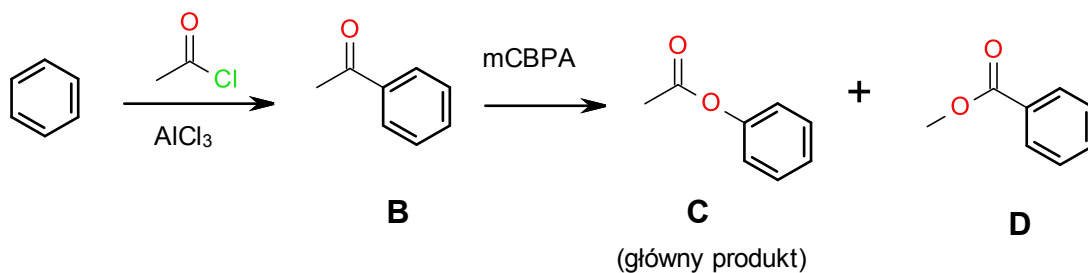


#### Rozwiązanie zadania B5:

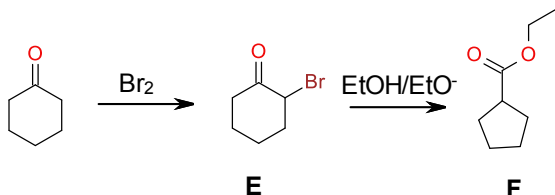
a. struktura związku **A**



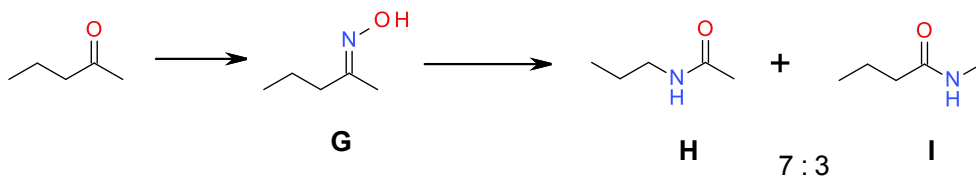
b. struktury związków B, C i D



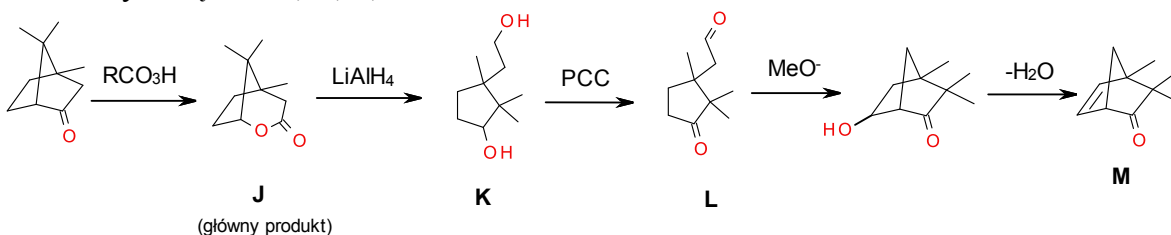
c. struktury związków E i F



d. struktury związków G, H oraz I

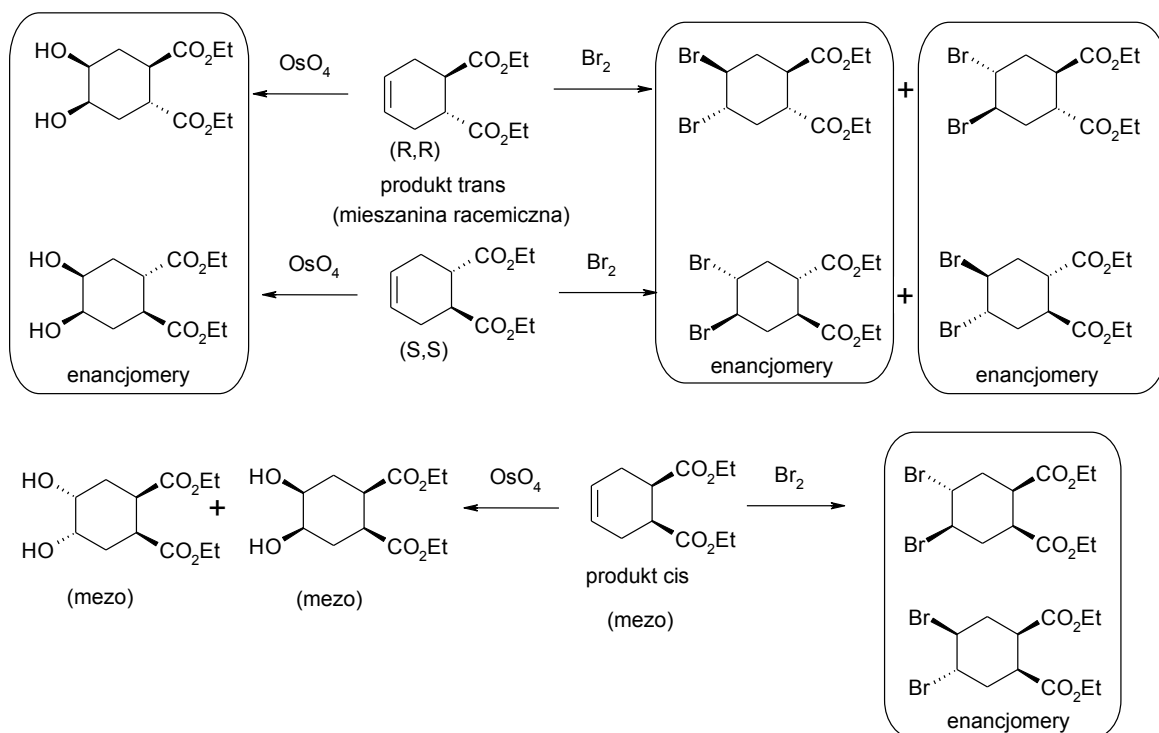


e. struktury związków J, K, L, M



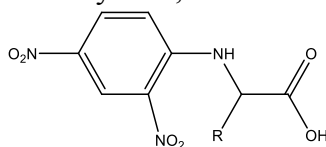
## Rozwiązanie zadania B6

Polecenia a. i b.



### Rozwiązanie zadania B7:

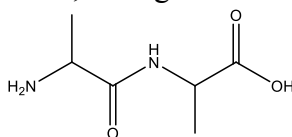
Metoda Sangera polega na (1) reakcji wyjściowego peptydu z 2,4-dinitrofluorobenzenem, a następnie na (2) poddaniu powstałego związku całkowitej hydrolizie. W wyniku tych reakcji N-końcowy aminokwas analogu **P** będzie przeprowadzony w 2,4-dinitrofenylową pochodną, o ogólnym wzorze:



Ponieważ 2,4-dinitrofenylo pochodna Phe zawiera 15 atomów węgla, a Val 11, to zgodnie z informacją **2.** w treści zadania, N-końcowym aminokwasem badanego analogu była walina.

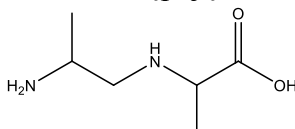
Informacja **3.** wskazuje, że C-końcowym aminokwasem była fenyloalanina, dlatego też związek **X** musi występować w środku cząsteczki. Wzór ogólny analogu **P** to: H-Val-X-Phe-OH

Związek **X** jest izosterem dipeptydu Ala-Ala, którego MW=160. Budowa alanylo-alaniny:

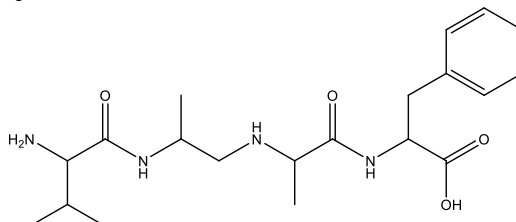


Porównując budowę dipeptydu (Ala-Ala) i związku **X** powstałego w cyklu reakcji podanej w zadaniu, można wywnioskować, że wiązanie peptydowe w dipeptydzie -CO-NH- zostało w związku **X** zastąpione wiązaniem -CH<sub>2</sub>-NH-. Jeśli związek **X** jest izosterem Ala-Ala to R' i R'' we wzorze związku **X** odpowiadają grupie metylowej CH<sub>3</sub>, czyli łańcuchowi bocznemu alaniny.

Strukturę związku **X** można więc przedstawić następująco:



Zatem budowę analogu **P** opisuje wzór:



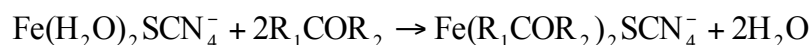
### Rozwiązanie zadania B8

**a.** Mechanizm ekstrakcji tiocyjanianowego kompleksu żelaza:

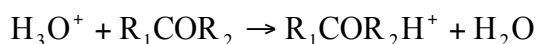
- tworzenie tiocyjanianowego kompleksu anionowego



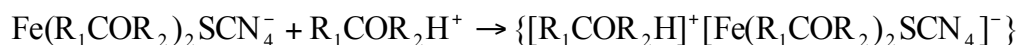
- solwatacja anionu przez cząsteczki ketonu



- protonowanie cząsteczki ketonu (solwatacja jonu hydroniowego)



- powstawanie solwatowanego agregatu, ekstrahowanego ketonem



**b.** Ekstrakcja halogenkowego kompleksu żelaza za pomocą rozpuszczalników niepolarnych jest możliwa wtedy, gdy zastosuje się substancje mogące występować w postaci kationu i tworzące z

anionem halogenkowym pary jonowe. Substancjami tymi mogą być nierozpuszczalne w wodzie trzeciorzędowe aminy, które po protonowaniu przechodzą do fazy wodnej i tworzą parę jonową z ekstrahowanym anionem. Inne substancje tworzące duże kationy organiczne to np. kationowe barwniki takie jak. rodamina B, chlorek tetrafenylofosfoniowy, lub też niektóre kationowe substancje powierzchniowo czynne.

- c. Jony żelaza(II) tworzą z 1,10-fenantroliną rozpuszczalny w wodzie barwny kationowy kompleks  $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ . Zastosowanie substancji o dużej cząsteczce i charakterze anionowym stworzyłoby parę jonową ekstrahowalną rozpuszczalnikami niepolarnymi. Taką substancją mogą być anionowe barwniki np. róż bengalski, niektóre anionowe substancje powierzchniowo czynne, duże aniony np.  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

### **Rozwiązanie zadania B9**

- a. Wyznaczanie krzywej wzorcowej:

Korzystając z funkcji statystyczną REGLINP w arkuszu kalkulacyjnym EXCEL (lub metodą najmniejszych kwadratów) znaleziono równanie krzywej wzorcowej:  $A = 0,0249 c_{\text{Au}}$

gdzie: A – absorbancja przy 380 nm

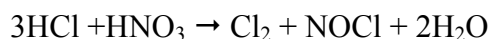
0,0249 - współczynnik kierunkowy prostej

$c_{\text{Au}}$  – stężenie złota, w  $\mu\text{g cm}^{-3}$

Stąd  $c_{\text{Au}} = A/0,0249$

Dla absorbancji ekstraktu równej 0,384 obliczone stężenie złota wynosi  $15,4 \mu\text{g cm}^{-3}$ . W kolbce o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  jest więc  $769,6 \mu\text{g}$  złota. Ponieważ do ekstrakcji pobrano 1/10 część próbki, to zawartość złota w badanej próbce wynosi 7,7 mg, co stanowi 3,08%.

- b. Woda królewska to mieszanina składająca się z trzech części stężonego HCl i jednej części stężonego kwasu azotowego(V). Ma silne właściwości utleniające dzięki wydzielającemu się chlorowi i chlorkowi nitrozyłu zgodnie z reakcją:



Roztworzenie złota można opisać następującym równaniem reakcji:

