



ETAP I

24.11.2011

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Kwas azotowy(III)

Kwas azotowy(III) to umiarkowanie słaby kwas nieorganiczny o stężeniowej stałej dysocjacji $K_a = 4,0 \cdot 10^{-4}$. Jest on nietrwały i może istnieć tylko w rozcieńczonych roztworach wodnych.

Polecenia:

- (2 pkt.) Napisz równanie dysocjacji kwasu azotowego(III) i wyrażenie na stężeniową stałą dysocjacji.
- (4 pkt.) Oblicz, dla jakiego stężenia molowego tego kwasu, jego stopień dysocjacji będzie równy 2 %.
- (2 pkt.) Oblicz pH roztworu opisanego w poleceniu **b**.
- (6 pkt.) Do 150 cm^3 roztworu HNO_2 o stopniu dysocjacji 2 % dodano 350 cm^3 roztworu NaNO_2 o stężeniu 0,5%. Określ, jak zmieniło się pH roztworu kwasu w wyniku dodania jego soli.
- (3 pkt.) Narysuj wzór elektronowy jonu NO_2^- , uwzględniający jego kształt.
- (3 pkt.) Kwas azotowy (III) podczas zateżnienia ulega reakcji dysproporcjonacji. Napisz równanie tej reakcji wiedząc, że jednym z jej produktów jest tlenek azotu(II).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

H - 1,01 g/mol O - 16,00 g/mol N - 14,01 g/mol Na - 23,00 g/mol

Załącz, że gęstość rozcieńczonych roztworów wodnych jest równa $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

ZADANIE 2

Związki siarki(IV)

W dwóch identycznych kolbach (**K1** i **K2**) umieszczono po 100 cm^3 roztworu Na_2CO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, a następnie roztwory te nasycano gazem otrzymanym w reakcji metalicznej miedzi ze stężonym H_2SO_4 . Przez kolbę **K1** przepuszczono $0,9 \text{ dm}^3$ gazu, natomiast przez kolbę **K2** ponad $1,5 \text{ dm}^3$. Następnie do mieszaniny reakcyjnej z kolby **K1** dodano około 25 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm^3 , odparowano część wody i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano $1,3 \text{ g}$ krystalicznej, białej uwodnionej soli **A**. Związek ten ogrzany do temperatury około 240°C zmniejsza swoją masę o 50,0% z utworzeniem bezwodnej soli. Z roztworu z kolby **K2** po odparowaniu części wody wykrystalizowano białe kryształy bezwodnej soli **B**. Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że zawartość sodu i tlenu w związku **B** wynosi odpowiednio $24,2\%_{\text{mas}}$ i $42,1\%_{\text{mas}}$. Stwierdzono także, że z roztworu wodnego związku **B** po dodaniu NaOH krystalizuje sól **A**.

Polecenia:

- (3 pkt.) Jakiego gazu użyto do nasycania roztworu węglanu sodu? Napisz równanie reakcji roztwarzania metalicznej miedzi w stężonym kwasie siarkowym(VI).
- (4 pkt.) Podaj w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w kolbie **K1** podczas nasycania roztworu węglanu sodu gazem. Odpowiedź uzasadnij stosownymi obliczeniami przyjmując, że reakcja zachodzi ilościowo.
- (4 pkt.) Podaj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.

- d. (3 pkt.) Podaj wzór soli **B**, która wykrystalizowała z roztworu w kolbie **K2**. Odpowiedź uzasadnij lub potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e. (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji otrzymywania soli **B** w kolbie **K2**.
- f. (1 pkt.) Podaj w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej podczas rozpuszczania związku **B** w wodzie.
- g. (3 pkt.) Oblicz wydajność procesu otrzymywania związku **A** w stosunku do ilości użytego gazu. W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:
 S - 32,07g/mol Na - 22,99g/mol O - 16,00g/mol H - 1,008g/mol
 oraz założenie, że objętość molowa użytych gazów wynosi 22,4 dm³/mol.

ZADANIE 3

Równowaga reakcji w fazie gazowej

Eksperyment przeprowadzono w stałej temperaturze równej 298,15 K. Z dwóch kolb **K1** i **K2** połączonych rurką, w której znajdowała się cienka szklana ścianka wypompowano powietrze. Do kolby **K1** o pojemności $V_1 = 1,1042 \text{ dm}^3$ wprowadzono $m = 1,2798 \text{ g N}_2\text{O}_4$. W kolbie ustaliła się równowaga reakcji $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, a ciśnienie wzrosło do $p_1 = 0,3994 \text{ bar}$. Wtedy kolbę **K1** połączono z opróżnioną kolbą **K2** o pojemności $V_2 = 1,1254 \text{ dm}^3$ przez stłuczenie cienkiej ścianki młoteczką magnetyczną i pozostawiono układ do ustalenia się nowej równowagi.

Polecenia:

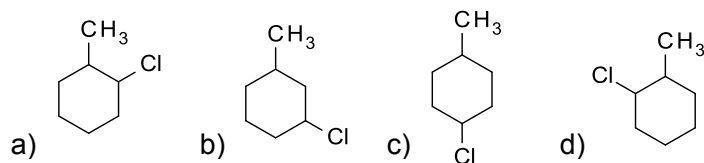
- a. (5 pkt.) Oblicz równowagowe ciśnienia cząstkowe N_2O_4 ($p_{\text{N}_2\text{O}_4}$) i NO_2 (p_{NO_2}). ($R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
- b. (3 pkt.) Oblicz stałą równowagi, K_p ($T = 298,15 \text{ K}$) reakcji $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.
- c. (3 pkt.) Oblicz jak zmieni się ciśnienie wyjściowe N_2O_4 po połączeniu kolb **K1** i **K2** (proponujemy zastosować oznaczenie $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$).
- d. (9 pkt.) Oblicz jak zmienią się ciśnienia równowagowe N_2O_4 ($p'_{\text{N}_2\text{O}_4}$) i NO_2 (p'_{NO_2}) oraz ciśnienie całkowite w połączonych kolbach **K1** i **K2** w wyniku przesunięcia równowagi spowodowanego zmianą objętości układu.

Wskazówka: Należy pominąć objętość rurki łączącej obie kolby, a gazy biorące udział w reakcji traktować jako gazy doskonałe; jako ciśnienie standardowe należy przyjąć $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ hPa}$.

ZADANIE 4

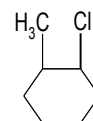
Test z chemii organicznej

I. Wskaż możliwe produkty reakcji 3-metylocykloheksenu z HCl:

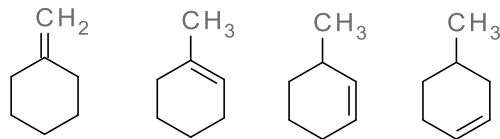


II. Konfiguracja absolutna centrów stereogenicznych w związku o wzorze:
 jest następująca:

- a) 1R, 2R b) 1R, 2S c) 1S, 2S d) 1S, 2R

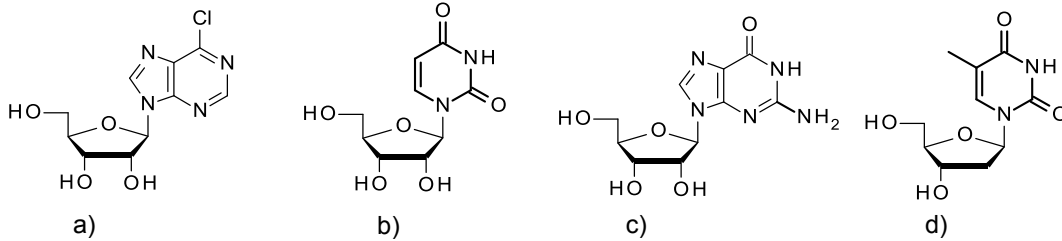


III. Wskaż strukturę głównego produktu reakcji eliminacji (zgodnego z regułą Zajcewa) cząsteczki HCl z 1-chloro-2-metylocykloheksanu, którego wzór przedstawiono w pytaniu II.



a) b) c) d)

IV. Wśród nukleozydów przedstawionych na rysunku, wskaż nukleozyd purynowy, będący składnikiem kwasów nukleinowych.



a)

b)

c)

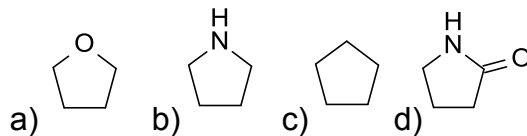
d)

V. Który z nukleozydów z zadania IV nie tworzy w reakcji z acetonem przy zastosowaniu katalizatora kwasowego cyklicznego acetalu?

VI. Wśród wymienionych związków wskaż najmocniejszy kwas:

a) CH_3COOH , b) ClCH_2COOH , c) Cl_2CHCOOH , d) Cl_3CCOOH

VII. Wśród wymienionych związków wskaż najmocniejszą zasadę:



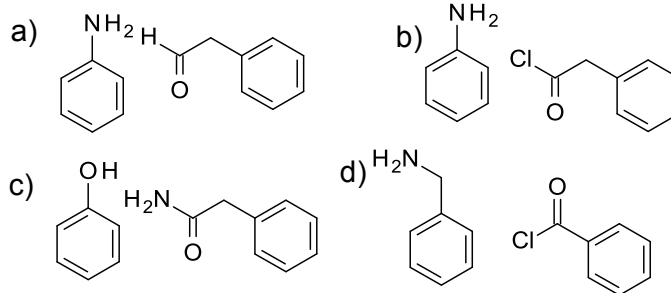
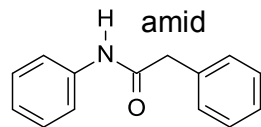
a)

b)

c)

d)

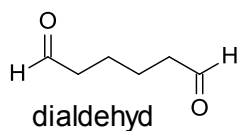
VIII. Z którego z czterech zestawów odczynników można w najprostszy sposób otrzymać amid o przedstawionej niżej strukturze?



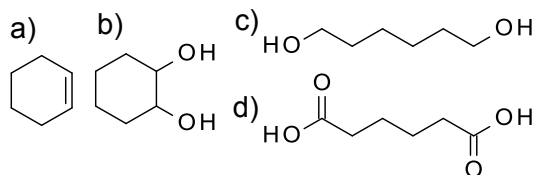
IX. Który z wymienionych związków można utlenić do kwasu benzoesowego za pomocą KMnO_4 ?

a) fenol b) o-ksylen c) benzen d) toluen

X. Wskaż związek, który pozwoli na otrzymanie przedstawionego dialdehydu w reakcji z tlenkiem miedzi (II).



dialdehyd



a)

b)

c)

d)

ZADANIE 5

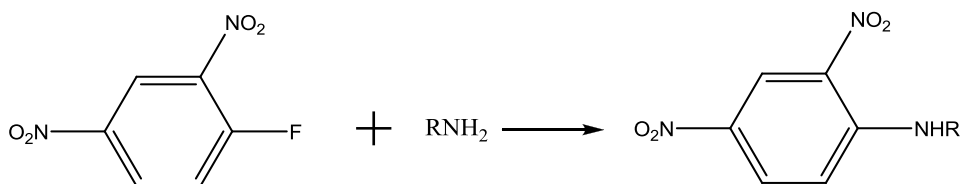
Analiza peptydu

Na podstawie poniższych informacji ustal budowę peptydu **P**, składającego się wyłącznie z aminokwasów kodowanych przez DNA i zawierającego grupę karboksylową na C-końcu.

1. Masa cząsteczkowa peptydu **P**, oznaczona metodą spektrometrii mas, wynosi 364.
2. W wyniku działania na peptyd **P** enzymu (trypsyny), powodującego hydrolizę wiązania peptydowego po karboksylowej stronie aminokwasów zasadowych powstają 2 produkty.
3. Peptyd **P** poddano reakcji z 2,4-dinitrofluorobenzenem* i przeprowadzono kwaśną hydrolizę powstałego produktu w podwyższonej temperaturze. Mieszaninę poreakcyjną zneutralizowano do pH=6-7, następnie rozdzielono chromatograficznie otrzymując trzy aromatyczne związki **A**, **B** i **C**, z których dwa (**A** i **B**) zawierały grupy nitrowe. W związkach **A** i **B** oznaczono azot, a ponadto związek **A** poddano analizie spaleniu. Wyniki tych oznaczeń zamieszczone są w tabeli:

Związek	Masa próbki	Masa CO ₂	Masa H ₂ O	Objętość azotu (warunki normalne)
A	255 mg (1 milimol)	396 mg	81 mg	33,6 cm ³
B	312 mg (1 milimol)	-	-	44,8 cm ³

**Wskazówka:* 2,4-dinitrofluorobenzen (DNP), zwany odczynnikiem Sangera jest odczynnikiem reagującym z grupami aminowymi, wg. schematu przedstawionego poniżej.



Polecenia:

- a.* (4 pkt.) Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami opartymi na wynikach analizy spaleniu.
- b.* (2 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny związku **A**.
- c.* (2 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny związku **B**.
- d.* (2 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny związku **C**.
- e.* (4 pkt.) Podaj wzór półstrukturalny peptydu **P** i uzasadnij sekwencję.
- f.* (2 pkt.) Narysuj dominującą formę badanego peptydu w roztworze wodnym o pH = 2
- g.* (2 pkt.) Narysuj wzory rzutowe Fischera obu enancjomerów aminokwasu, z którego powstaje związek **A**, zaznaczając konfigurację L i D.
- h.* (1 pkt.) Napisz równanie reakcji aminokwasu, z którego powstaje związek **A**, z metanolem w obecności kwasu
- i.* (1 pkt.) Napisz równanie reakcji aminokwasu, z którego powstaje związek **B** z 2-krotnym molowym nadmiarem bezwodnika octowego.

PUNKTACJA: wszystkie zadania po 20 pkt., łącznie 100 pkt.

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



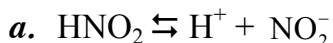
ETAP I

24.11.2011

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

(Uwaga: akceptowany jest zarówno zapis $[H^+]$ jak i $[H_3O^+]$)



$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

b. Załóżmy, że stężenie początkowe kwasu było równe x . Wtedy, zgodnie z reakcją dysocjacji (a), $[HNO_2] = x - 0,02x$, $[H^+] = [NO_2^-] = 0,02x$. Podstawiając do wzoru na stałą dysocjacji K_a otrzymujemy: $4,0 \times 10^{-4} = (0,02x)^2 / (x - 0,02x)$

Po przekształceniach: $4,0 \times 10^{-4} x^2 = 4,0 \times 10^{-4} x - 8,0 \times 10^{-6} x$

oraz $4,0 \times 10^{-4} x = 3,92 \times 10^{-4}$ i stąd $x = 0,98 \text{ mol dm}^{-3}$

c. Dla HNO_2 zdysocjowanego w 2% stężenie molowe wynosi $0,98 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. (z punktu b). Stężenie jonów wodorowych wynosi więc:

$$[H^+] = [NO_2^-] = 0,02x = 0,02 \times 0,98 \text{ mol dm}^{-3} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}. \quad \text{pH} = -\log[H^+] = 1,7$$

d. Obliczamy masę $NaNO_2$ przy założeniu, że $d = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$:

$$C\% = (m_s/m_r) \times 100\% \Rightarrow m_s = (C\% \cdot m_r) / 100\% \quad \text{i stąd } m_s = 1,75 \text{ g}$$

$$M_M = m/n \Rightarrow n = m/M_M \quad (M_M: \text{masa molowa}) \quad n = 1,75 \text{ g} / 69,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0254 \text{ mola}$$

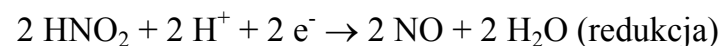
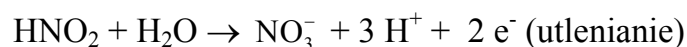
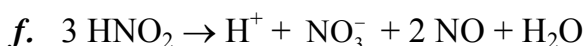
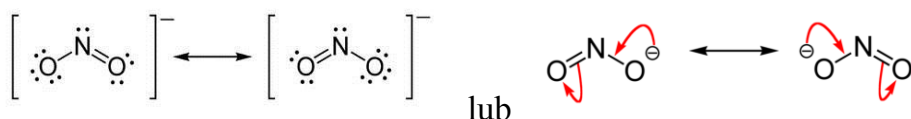
Obliczamy stężenie molowe roztworu: $C_m = n/V = 0,0254 / 0,5 = 0,051 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Roztwór zawiera HNO_2 w stężeniu $0,98 \times 0,15 / 0,5 = 0,29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, oraz jony NO_2^- w stężeniu $0,051 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jest to roztwór buforowy, którego pH można obliczyć z równania:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} \right) = 3,4 + \log(0,051/0,29) = 2,6.$$

Nastąpił wzrost pH o 0,9 jednostki.

e. Jon NO_2^- jest cząsteczką zgiętą.



Punktacja:

- | | | |
|----|---|--------|
| a. | Za napisanie równania dysocjacji | 1 pkt. |
| | Za napisanie wyrażenia na stężeniową stałą dysocjacji | 1 pkt. |
| b. | Za obliczenie stężenia molowego tego kwasu | 4 pkt. |
| c. | Za obliczenie pH roztworu | 2 pkt. |
| d. | Za obliczenie zmiany pH roztworu | 6 pkt. |
| e. | Za narysowanie wzoru elektronowego uwzględniającego kształt jonu (za wzór elektronowy nie uwzględniający kształtu – 2 pkt.) | 3 pkt. |
| f. | Za napisanie równania reakcji | 3 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. W reakcji miedzi ze stężonym kwasem siarkowym(VI) powstaje ditlenek siarki(IV), zgodnie z równaniem reakcji: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

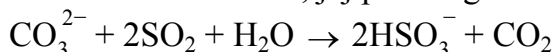
lub w formie jonowej: $\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[dopuszczalny jest zapis $\text{Cu} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$]

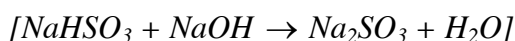
b. W reakcji w kolbie **K1** stosunek molowy Na_2CO_3 do SO_2 wynosił:

$$0,1 \text{ dm}^3 \cdot 0,2 \text{ mol/dm}^3 : \frac{0,9 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3 / \text{mol}} = 0,02 \text{ mola} : 0,04 \text{ mola} \text{ czyli } 1:2, \text{ a ponieważ reakcja}$$

zachodziła ilościowo, jej przebieg można opisać równaniem:



c. W wyniku reakcji zobojętniania wodorosiarczanu(IV) roztworem NaOH powstaje Na_2SO_3 :



Z roztworu wodnego Na_2SO_3 krystalizuje w postaci uwodnionej soli o wzorze $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Stopień uwodnienia można obliczyć następująco:

$$x = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{(100 - m_{\text{H}_2\text{O}}) / M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}} = \frac{50,0 / 18,02}{50 / 126,05} = 7$$

Związek **A** ma wzór: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

d. [W kolbie **K2** do nasycania roztworu zawierającego $0,02\text{M}$ węglanu sodu użyto:

$1,5 \text{ dm}^3 / 22,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 0,067 \text{ mol SO}_2$, czyli dużego nadmiaru w porównaniu do kolby **K1**.

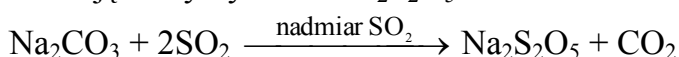
W takich warunkach z roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu, krystalizuje bezwodna sól **B** o wzorze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – disiarczan(IV) disodu.]

Stechiometrię związku **B** możemy obliczyć także na podstawie podanego składu:

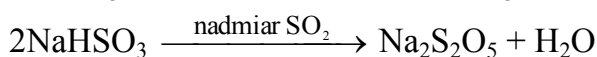
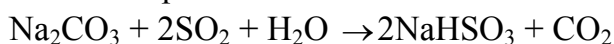
$$n_{\text{Na}} : n_{\text{S}} : n_{\text{O}} = \frac{24,2}{M_{\text{Na}}} : \frac{33,7}{M_{\text{S}}} : \frac{42,1}{M_{\text{O}}} = 1,05 : 1,05 : 2,63 \approx 2 : 2 : 5, \text{ czyli związek } \mathbf{B} \text{ ma wzór: } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5.$$

[Dodatkowym potwierdzeniem, iż związkiem **B** jest disiarczan(IV) disodu jest komentarz przedstawiony w punkcie f.]

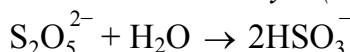
e. Reakcję otrzymywania $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ w kolbie **K2** można opisać sumarycznym równaniem:



lub dwuetapowo:



f. Z roztworu wodnego soli **B** po dodaniu wodorotlenku sodu można otrzymać związek **A**, czyli analogicznie jak w kolbie **K1**. Fakt ten świadczy o istnieniu w wodnym roztworze soli **B** jonów wodorosiarczanowych(IV), które powstają w reakcji:



g. Ilość otrzymanej soli **A** wynosi: $\frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1,3\text{g}}{252,19\text{g/mol}} = 0,0052 \text{ mola}$. Wydajność procesu

otrzymywania $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w stosunku do ilości użytego SO_2 wynosi:

$$\frac{n_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{SO}_2}} = \frac{0,0052 \text{ mol}}{0,04 \text{ mol}} \times 100\% = 13,0\%.$$

Punktacja:

a.	Za podanie jakiego gazu użyto do nasycania węglanu(IV) sodu	1,0 pkt.
	Za równanie reakcji roztwarzania metalicznej miedzi w w stężonym H_2SO_4	2,0 pkt.
b.	Za obliczenie, w jakim stosunku molowym zachodzi reakcja w kolbie K1 podczas nasycania roztworu węglanu(IV) sodu gazem	2,5 pkt.
	Za równanie reakcji zachodzącej w kolbie K1 :	1,5 pkt.
c.	Za podanie odpowiedzi, że w kolbie K1 powstaje siarczan(IV) sodu	1,0 pkt.
	Za potwierdzenie wzoru związku A obliczeniami:	3,0 pkt.
d.	Za podanie wzoru związku B :	1,0 pkt.
	Za potwierdzenie wzoru związku B obliczeniami lub teoretyczne uzasadnienie powstawania w kolbie K2 soli B :	2,0 pkt.
e.	Za równanie reakcji otrzymywania soli B w kolbie K2 :	2,0 pkt.
f.	Za równanie reakcji zachodzącej podczas rozpuszczania związku B w wodzie:	1,0 pkt.
g.	Za obliczenie wydajności procesu otrzymywania związku A :	3,0 pkt.
Razem		20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

Należy zauważyć, że jeśli w układzie o stałej objętości i temperaturze zachodzi reakcja $A \rightleftharpoons n \cdot B$ to zmiana ciśnienia cząstkowego składnika A o Δp_A jest związana ze zmianą ciśnienia cząstkowego składnika B o $\Delta p_B = -n \cdot \Delta p_A$ (znak minus oznacza, że zmniejszeniu ciśnienia jednego składnika odpowiada wzrost ciśnienia drugiego i odwrotnie).

a. W kolbie **K1** (przed jej połączeniem z kolbą **K2**) ustala się równowaga reakcji:



Na podstawie liczby moli wprowadzonego N_2O_4 obliczamy ciśnienie początkowe $p_{N_2O_4}^0$:

$$p_{N_2O_4}^0 = \frac{m \cdot R \cdot T}{M_{N_2O_4} \cdot V_1} = \frac{1,2798g \cdot 8,314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298,15K}{92,02g/mol \cdot 1,1042dm^3} = 31,22 \frac{J}{dm^3} = 0,3122 \text{ bar} \quad (1)$$

Końcowe ciśnienie w kolbie **K1** jest równe sumie równowagowych ciśnień cząstkowych N_2O_4 i NO_2 , co zapisujemy jako:

$$p_1 = p_{N_2O_4} + p_{NO_2} \quad (2)$$

Równocześnie, z uwzględnieniem uwagi podanej na początku rozwiązania, bilans molowy reakcji (wyrażony przez ciśnienia cząstkowe) daje równanie:

$$2 \cdot (p_{N_2O_4}^0 - p_{N_2O_4}) = p_{NO_2} \quad (3)$$

Rozwiązanie układu równań (2) i (3) daje równowagowe ciśnienia cząstkowe:

$$p_{N_2O_4} = 0,2250 \text{ bar} \quad \text{i} \quad p_{NO_2} = 0,1744 \text{ bar}.$$

b. Ciśnieniowa stała równowagi reakcji (I) wyraża się podanym niżej wzorem, z którego po podstawieniu odpowiednich ciśnień cząstkowych podzielonych przez ciśnienie standardowe otrzymujemy wartość K_p :

$$K_p = \frac{(p_{NO_2}/P^0)^2}{p_{N_2O_4}/P^0} = 0,1352 \quad (4)$$

- c. Po połączeniu kolb **K1** i **K2** wszystkie składniki rozprężają się do objętości $V = V_1 + V_2 = 2,2296 \text{ dm}^3$. Zmiana objętości układu sprawia, że zmienia się ciśnienie początkowe substratu i przesuwa się też równowaga reakcji. Ciśnienie początkowe N_2O_4 przeliczamy z zależności $p \cdot V = \text{const.}$:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{0'} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,3122 \text{ bar} \cdot 1,1042 \text{ dm}^3}{2,2296 \text{ dm}^3} = 0,1546 \text{ bar} \quad (5)$$

- d. Ponieważ zmiana objętości układu nie zmienia wartości stałej równowagi K_p , a ze względu na kwadrat w liczniku równania (4) ciśnienia równowagowe nie zmieniają się proporcjonalnie do zmiany objętości, musimy rozwiązać następujący układ równań:

$$K_p = \frac{(p'_{\text{NO}_2}/P^0)^2}{p'_{\text{N}_2\text{O}_4}/P^0} \quad (6)$$

$$2 \cdot (p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{0'} - p'_{\text{N}_2\text{O}_4}) = p'_{\text{NO}_2} \quad (7)$$

Dla uproszczenia zapisu równań możemy posłużyć się mianowaną ciśnieniową stałą równowagi (pomijamy w zapisie dzielenie przez P^0). Po podstawieniu do równania (7) wyrażenia na $p'_{\text{N}_2\text{O}_4}$ wyznaczonego z równania (6) otrzymujemy:

$$\frac{2}{K_p} \cdot (p'_{\text{NO}_2})^2 + p'_{\text{NO}_2} - 2 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{0'} = 0. \quad (8)$$

Wstawiając do równania (8) obliczone z równania (5) $p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{0'} = 0,1546 \text{ bar}$ i rozwiązując równanie kwadratowe, w którym niewiadomą jest p'_{NO_2} otrzymujemy $p'_{\text{NO}_2} = 0,1147 \text{ bar}$, a następnie z równania (7) lub (8) obliczamy $p'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,0973 \text{ bar}$.

Ciśnienie całkowite w połączonych kolbach **K1** i **K2** jest równe sumie ciśnień cząstkowych i wynosi $p_2 = 0,2120 \text{ bar}$.

Punktacja:

- | | | |
|----|--|--------|
| a. | Za obliczenie ciśnienia początkowego N_2O_4 | 1 pkt. |
| | Za zapisanie układu dwóch równań bilansu ciśnień cząstkowych N_2O_4 i NO_2 | 2 pkt. |
| | Za obliczenie równowagowych cząstkowych ciśnień $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ i p_{NO_2} | 2 pkt. |
| b. | Za poprawne zapisanie wzoru na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi (wzór 4) | 2 pkt. |
| | Za obliczenie stałej równowagi wg wzoru 4 | 1 pkt. |
| c. | Za podanie wzoru na ciśnienie początkowe N_2O_4 po zwiększeniu objętości układu | 2 pkt. |
| | Za obliczenie ciśnienia początkowego N_2O_4 w układzie o zwiększonej objętości | 1 pkt. |
| d. | Za poprawne zapisanie dla nowych warunków układu równań: | |
| | (6) – stała równowagi i (7) – bilans ciśnień cząstkowych | 2 pkt. |
| | Za wyprowadzenie równania kwadratowego (8) z niewiadomą p'_{NO_2} | 2 pkt. |
| | Za rozwiązanie równania (8) i wyznaczenie równowagowego ciśnienia cząstkowego p'_{NO_2} w nowych warunkach | 2 pkt. |
| | Za poprawne obliczenie nowych wartości równowagowych ciśnień cząstkowych p'_{NO_2} i $p'_{\text{N}_2\text{O}_4}$, oraz całkowitego ciśnienia w układzie połączonych kolb K1 i K2 | 3 pkt. |

RAZEM

20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
a), b), d)	d)	b)	c)	d)	d)	b)	b)	d)	c)

Punktacja:

Pytanie I - za trzy poprawne odpowiedzi

2 pkt.

- za jedną poprawną odpowiedź (lub dwie dobre i jedną złą) - 0 pkt.

- za dwie poprawne odpowiedzi (i brak trzeciej)

- 1 pkt.

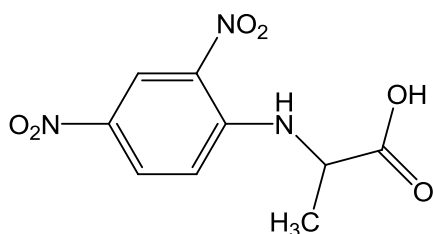
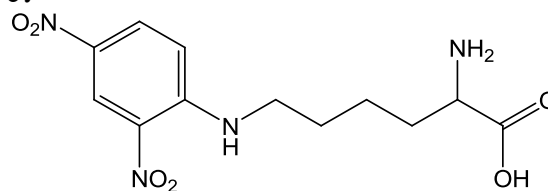
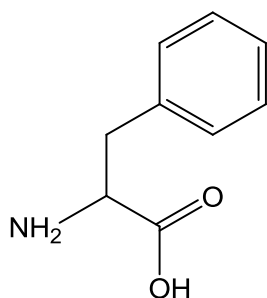
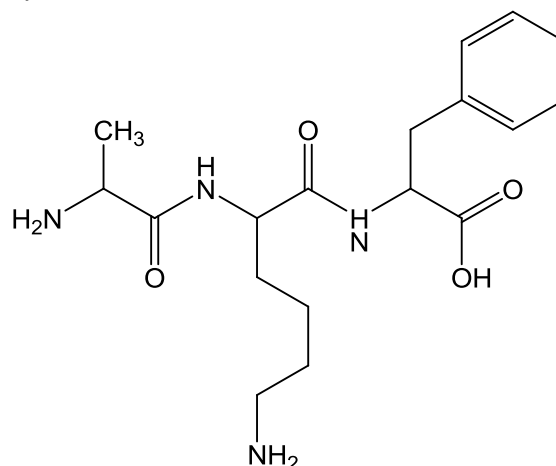
Pytania II - X - za każdą poprawną odpowiedź 2 pkt.

 $9 \times 2 \text{ pkt.} = 18 \text{ pkt.}$ **RAZEM****20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

a. W 396 mg CO₂ zawarte jest $396 \times 12 / 44 = 108$ mg węgla; w 81 mg H₂O znajduje się $81 \times 2 / 18 = 9$ mg wodoru, z czego wynika, że w cząsteczce obecnych jest $108 / 12 = 9$ atomów węgla i $9 / 1 = 9$ atomów wodoru. Ponieważ związek A jest pochodną aminokwasu i nie zawiera siarki, więc pozostałą zawartość stanowią azot i tlen.

Oznaczenie azotu: $33,6 \text{ cm}^3$ azotu to: $33,6 \times 28 / 22,4 = 42$ mg azotu. Ponieważ masa 255 mg odpowiada 1 milimolowi związku A, więc w cząsteczce znajdują się $42 / 14 = 3$ atomy azotu.

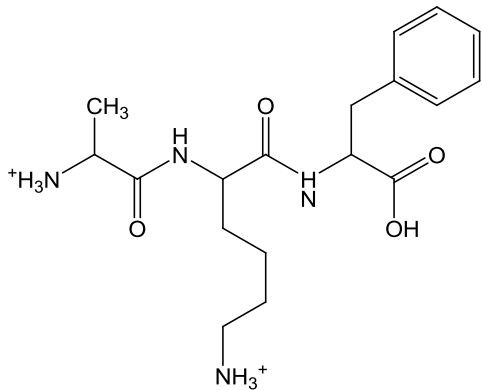
Jak wiadomo każdy aminokwas posiada, co najmniej 2 atomy tlenu, a przyłączony fragment odczynnika Sangera zawiera 2 grupy -NO₂, więc badana cząsteczka zawiera co najmniej 6 atomów tlenu. Na tej podstawie można ustalić następujący wzór sumaryczny związku A o masie cząsteczkowej 255: *Wzór sumaryczny związku A* **C₉H₉N₃O₆**

b.**c.****d.****e.**

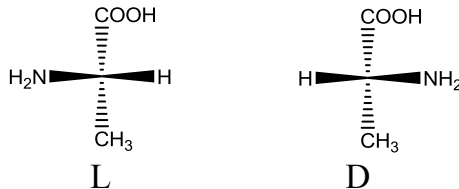
e. Alanina jest aminokwasem N-końcowym (bo otrzymaliśmy związek **A**),

Na podstawie wyników reakcji hydrolizy enzymatycznej można wnioskować, że lizyna (aminokwas zasadowy) jest aminokwasem środkowym, bo trypsyna rozszczepia badany peptyd na 2 związki (dipeptyd i aminokwas) $\text{Ala-Lys-C} + \text{trypsyna} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ala-Lys} + \text{aminokwas C}$

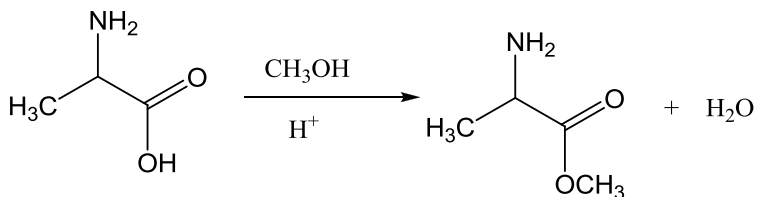
f.



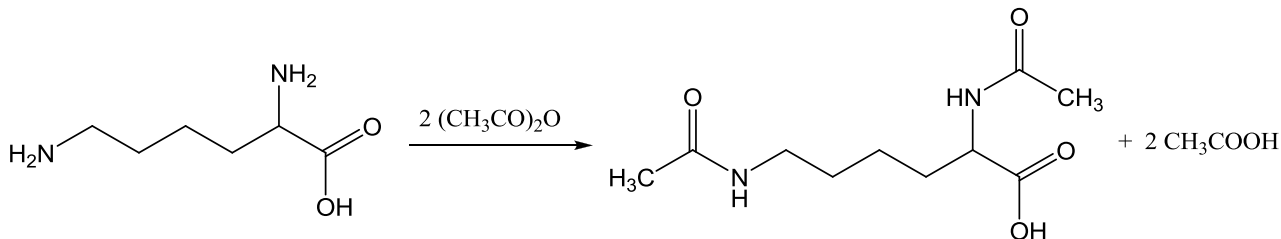
g.



h.



i.



Punktacja:

- | | | |
|----|--|--------|
| a. | Za podanie wzoru sumarycznego związku A | 2 pkt. |
| | Za uzasadnienie wzoru związku A obliczeniami | 2 pkt. |
| b. | Za podanie wzoru półstrukturalnego związku A | 2 pkt. |
| c. | Za podanie wzoru półstrukturalnego związku B | 2 pkt. |
| d. | Za podanie wzoru półstrukturalnego związku C | 2 pkt. |
| e. | Za wzór półstrukturalny peptydu P i uzasadnienie sekwencję | 4 pkt. |
| f. | Za narysowanie dominującej formy peptydu P w roztworze wodnym o pH = 2 | 2 pkt. |
| g. | Za wzory Fischera enancjomerów aminokwasu z którego powstaje związek A
z zaznaczeniem konfiguracji | 2 pkt. |
| h. | Za równanie reakcji tego aminokwasu z metanolem w obecności kwasu | 1 pkt. |
| i. | Za równanie reakcji aminokwasu, z którego powstaje związek B
z 2-krotnym molowym nadmiarem bezwodnika octowego | 1 pkt. |

Razem 20 pkt.