



---

# ETAP II

## 31.01.2014

### Zadania teoretyczne

---

#### ZADANIE 1

#### *Wyznaczanie składu mieszaniny kwasów dihydroksybenzoesowych*

W tabeli 1 zestawiono wartości ujemnych logarytmów stałych dysocjacji wybranych kwasów dihydroksybenzoesowych.

Tabela 1.

Nazwa kwasu	Skrót nazwy	Wartość $pK_a$
2,5-dihydroksybenzoesowy	2,5-DHBA	2,97
3,4-dihydroksybenzoesowy	3,4-DHBA	4,48
3,5-dihydroksybenzoesowy	3,5-DHBA	4,04

Przygotowano roztwór **1** przez rozpuszczenie 15,41 g kwasu 3,4-DHBA oraz 15,41 g kwasu 3,5-DHBA w wodzie i dopełnienie objętości do 1000 cm<sup>3</sup>.

Roztwór **2** zawierał 30,80 g mieszaniny kwasu 3,4-DHBA oraz kwasu 3,5-DHBA (o nieznanym stosunku zawartości obu składników) rozpuszczonej w wodzie i dopełnionej do objętości 1000 cm<sup>3</sup>. Zmierzona wartość pH tego roztworu wynosiła 2,40.

Można przyjąć, że dokładność pomiaru pH przy pomocy pehametru wynosi  $\pm 0,02$  jednostki pH.

#### Polecenia:

- (5 pkt.) Narysuj wzory strukturalne kwasów dihydroksybenzoesowych wymienionych w Tabeli 1 i wyjaśnij dlaczego stała dysocjacji 2,5-DHBA jest o ponad rząd wielkości większa od stałych dysocjacji 3,4-DHBA i 3,5-DHBA.
- (3 pkt.) Wyprowadź ogólne równanie opisujące stężenie jonów H<sup>+</sup> dla mieszaniny dwóch słabych kwasów jednoprotonowych (HA i HB) o różnych stężeniach ( $c_1$  i  $c_2$ ) stosując przybliżenia odpowiednie dla roztworu 1.
- (2 pkt.) Oblicz [H<sup>+</sup>] oraz pH dla roztworu **1**.
- (4 pkt.) Oblicz, jakie były masy każdego z kwasów oraz jaki był stosunek stężeń kwasów w wyjściowej próbce (w roztworze **2**) dla podanej wartości (I) pH = 2,40.
- (6 pkt.) Dodatkowo, oblicz te same wartości (masy każdego z kwasów, stosunek stężeń kwasów), przyjmując że zmierzona wartość pH była obciążona błędem i została odczytana jako: (II) 2,38 oraz (III) 2,42. Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnij wniosek dotyczący dokładności wyznaczenia składu mieszaniny kwasów.

Przyjmij następujące wartości mas molowych: C – 12,01; O – 16,00; H – 1,008 g/mol

## ZADANIE 2

### **Badanie proszku do pieczenia**

Podstawowym składnikiem większości proszków do pieczenia jest wodorowęglan sodu, który w podwyższonej temperaturze ulega rozkładowi, a wydzielający się dwutlenek węgla, spulchnia pieczone ciasto. Drugim ważnym składnikiem proszku do pieczenia jest regulator kwasowości, którym może być słaby kwas lub sól o kwaśnym odczynie.

Poddano badaniom dwuskładnikowy proszek do pieczenia składający się z dwóch bezwodnych związków: wodorowęglanu sodu oraz pewnej soli sodowej kwasu difosforowego(V) – związek **A**. Zawartość  $\text{NaHCO}_3$  w mieszaninie wyrażona w postaci ułamka molowego wynosiła 0,40. Próbkę wysuszonego proszku o masie 8,34 g wygrzano w temperaturze 500 °C w atmosferze powietrza do stałej masy. Stwierdzono, że w wyniku reakcji masa próbki zmniejszyła się o 19,2%. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej w stałych produktach reakcji zidentyfikowano dwa związki o budowie jonowej (sole **B** oraz **C**). Na podstawie wykonanej analizy elementarnej oszacowano zawartość fosforu w tych związkach. Wynosiła ona odpowiednio około 30,4 %<sub>mas</sub> i około 25,3 %<sub>mas</sub>. W powstających produktach gazowych, metodą spektroskopii w podczerwieni, zidentyfikowano dwutlenek węgla oraz wodę. Powstałe gazy zebrano w naczyniu zawierającym środek higroskopijny, a następnie osuszony gaz przepuszczono przez kolbę z 50 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH o gęstości 1,10 g/cm<sup>3</sup>. Wzrost masy kolby z  $\text{NaOH}_{(aq)}$  wyniósł 1,6%.

#### Polecenia:

- a. (1 pkt.) Podaj równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania wodorowęglanu sodu w temperaturze około 150 °C.
- b. (1 pkt.) Jaki związek może być solą **A**? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- c. (3 pkt.) Oblicz objętość dwutlenku węgla powstającego podczas rozkładu badanej próbki proszku do pieczenia (w przeliczeniu na warunki normalne).
- d. (4 pkt.) Podaj wzór związku **A**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- e. (4 pkt.) Podaj wzory związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- f. (2 pkt.) Podaj zbilansowane równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania badanej próbki proszku do pieczenia w temperaturze 500 °C.
- g. (5 pkt.) Wiedząc, że liczba koordynacyjna fosforu wynosi 4 zaproponuj budowę przestrzenną anionów w solach **B** oraz **C**. Odpowiedź przedstaw w formie rysunku oraz krótkiego opisu.

W obliczeniach załóż, że wszystkie reakcje zachodzą ze 100% wydajnością.

Przyjmij następujące wartości mas molowych: H – 1,008 g/mol; C – 12,01 g/mol, O – 16,00 g/mol, Na – 22,99 g/mol, P – 30,97 g/mol

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych  $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

### ZADANIE 3

#### **Szacowanie maksymalnej temperatury mieszaniny reakcyjnej**

W reaktorze izobarycznym o objętości początkowej  $V = 0,1 \text{ m}^3$ , wypełnionym powietrzem pod ciśnieniem  $p = 1,0 \text{ atm}$  w temperaturze  $T = 298,0 \text{ K}$  umieszczono 10 mmoli gazowego but-1-ynu. Przeprowadzono proces całkowitego spalania tego związku w warunkach adiabatycznych i izobarycznych. Była to jedyna reakcja biegnąca w układzie. Po zakończeniu spalania w reaktorze stwierdzono obecność wyłącznie dwutlenku węgla, pary wodnej, azotu i tlenu.

#### Polecenia:

- (2 pkt.) Napisz równanie reakcji całkowitego spalania but-1-ynu.
- (3 pkt.) Oblicz standardową entalpię tej reakcji w temperaturze 298,0 K. Podaj wynik w przeliczeniu na rzeczywistą liczbę moli but-1-ynu.
- (2 pkt.) Oblicz liczby moli poszczególnych substancji obecnych w reaktorze przed wprowadzeniem but-1-ynu. Przyjmij dla uproszczenia, że powietrze jest mieszaniną azotu i tlenu w stosunku molowym 4:1.
- (2 pkt.) Oblicz ilości moli poszczególnych substancji obecnych w reaktorze po zakończeniu procesu spalania.
- (9 pkt.) Oszacuj maksymalną temperaturę w reaktorze po zakończeniu spalania.
- (2 pkt.) Oblicz końcową objętość mieszaniny poreakcyjnej.

**Uwaga:** Dla uproszczenia, w rozwiązaniu zadania należy przyjąć, że stanem standardowym wody w temperaturze 298,0 K jest stan gazowy.

Stała gazowa  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

W poniższej tabeli zestawiono wartości  $\Delta H_{\text{tw}}^0$  i  $C_p$  dla wybranych substancji ( $T = 298,0 \text{ K}$ ).

Substancja	$\Delta H_{\text{tw}}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{C}_4\text{H}_6 (\text{g})$	165,2	13,5
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393,5	46,6
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241,8	41,2
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	32,2
$\text{N}_2 (\text{g})$	0	27,6

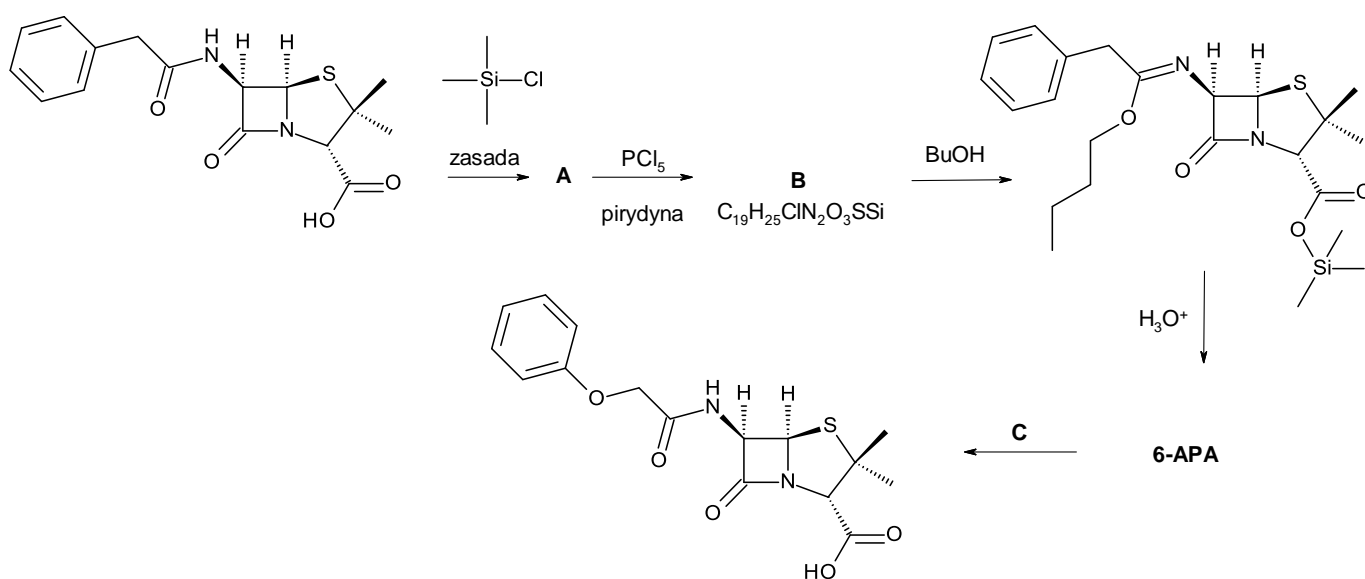
### ZADANIE 4

#### **Penicylina**

Penicyliny to grupa pierwszych antybiotyków, odkrytych przypadkiem przez Fleminga. Penicyliny są jednym z przełomowych osiągnięć chemii medycznej, które zrewolucjonizowało leczenie chorób wywołanych przez bakterie i zapoczątkowało erę antybiotyków. Jedną z pierwszych penicylin, które zostały wprowadzone do użytku klinicznego jest penicylina G.

Stosując metodę SAR (*structure activity relationship*) ustalono, które fragmenty cząsteczki penicyliny G są kluczowe dla jej aktywności przeciwbakteryjnej. Są to: pierścień beta-laktamowy, wolna grupa karboksylowa, acyloaminowy łańcuch boczny i stereochemia *cis* protonów przyłączonych do sąsiadujących atomów węgla.

Penicylina G, choć bardzo skuteczna, nie jest pozbawiona wad. Główne z nich to wrażliwość na środowisko kwaśne (nie mogła być przyjmowana doustnie, bo ulegała rozkładowi w żołądku) oraz podatność na hydrolizę przez enzym bakteryjny zwany  $\beta$ -laktamazą (z tego powodu niektóre szczepy bakterii nie były podatne na działanie tej penicyliny). Skłoniło to badaczy do poszukiwania nowych analogów penicyliny. Synteza penicyliny to nie lada wyzwanie, dlatego najliczniejszą grupę jej analogów stanowią takie, które można otrzymać dość łatwo w reakcji acylowania kwasu 6-aminopenicylanowego (6-APA) przy użyciu odpowiedniego chlorku kwasowego. 6-APA to rdzeń cząsteczki penicyliny, który można otrzymać z penicyliny G izolowanej z drożdży w kilkustopniowej sekwencji reakcji. Wymaga to zastosowania metody hydrolizy wiązania amidowego pomiędzy 6-APA, a pochodną kwasu karboksylowego bez naruszenia struktury pierścienia  $\beta$ -laktamowego. Przykładową reakcję otrzymywania nowej penicyliny wychodząc z penicyliny G przedstawiono na Rys. 1. W pierwszym etapie zabezpieczeniu ulega grupa karboksylowa w wyniku czego powstaje związek A, który następnie w reakcji chlorkiem fosforu (V) przekształcany jest w związek B, a ten reaguje z *n*-butanolem co prowadzi do związku przedstawionego na schemacie, który w łagodnych warunkach hydrolizuje do 6-APA. Ten ważny półprodukt w syntezie analogów penicyliny został następnie wykorzystany przy zastosowaniu związku C do otrzymywania Penicyliny V, która jest bardziej odporna na warunki kwasowe i może być przyjmowana doustnie.



Mechanizm działania penicylin polega na blokowaniu transpeptydazy, jednego z enzymów biorących udział w tworzeniu ściany komórkowej bakterii. Uważa się, że penicylina przypomina konformację dipeptydu - D-Ala-D-Ala który stanowi fragment peptydu biorącego udział w sieciowaniu ściany komórkowej. Transpeptydaza "myli się" i wiąże penicylinę zamiast peptydu, co powoduje, że naprężony układ beta laktamowy pęka acylując grupę hydroksylową w miejscu aktywnym i blokując nieodwracalnie enzym.

### Polecenia:

- a. (4 pkt.) Zakreśl na wzorze strukturalnym penicyliny elementy istotne z punktu widzenia jej aktywności.
- b. (3 pkt.) Podaj liczbę centrów stereogenicznych w cząsteczce penicyliny i określ konfiguracje absolutną dwóch z nich.
- c. (4,5 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków A, B oraz 6-APA
- d. (2 pkt.) Narysuj wzór strukturalny reagenta C, który został użyty do acylowania kwasu 6-aminopenicylanowego w celu otrzymania penicyliny V.
- e. (2 pkt.) Narysuj wzór strukturalny produktu acylowania seryny przez penicylinę, któremu towarzyszy rozpad układu beta-laktamowego (tak jak w miejscu aktywnym enzymu).
- f. (1,5 pkt.) Narysuj wzór strukturalny dipeptydu D-Ala-D-Ala w pH = 7 uwzględniając stereochemię
- g. (1,5 pkt.) Wyjaśnij, jakie mogą być przyczyny braku toksyczności penicyliny dla człowieka.
- h. (1,5 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego 6-APA nie można otrzymać w wyniku jednoetapowej reakcji hydrolizy penicyliny G w środowisku kwaśnym. Narysuj wzór prawdopodobnego produktu takiej reakcji.

### ZADANIE 5

#### ***Analiza peptydu o aktywności przeciwbólowej***

Peptyd **P** o działaniu przeciwbólowym został wyizolowany ze skóry żab południowoamerykańskich z gatunku *Phyllomedusa sauvagei* oraz *Phyllomedusa bicolor*. Strukturę peptydu **P** można ustalić na podstawie poniższych informacji:

- **P** jest heptapeptydem zbudowanym z reszt sześciu aminokwasów kodowanych przez DNA, przy czym jeden z nich jest w formie niekodowanego przez DNA enancjomeru D. Peptyd **P** zawiera na C-końcu ugrupowanie amidowe.
- W wyniku reakcji peptydu **P** z 2,4-dinitrofluorobenzenem (DNFB) i kwaśnej hydrolizy powstaje pochodna o masie 347 g/mol.
- Chymotrypsyna rozszczepia peptyd **P** na fragmenty, których masę określono na podstawie spektrometrii mas: **R** – 181g/mol, **S** – 201g/mol, **T** - 236 g/mol i **U** - 238g/mol. Po wydzieleniu związków **S**, **T** i **U**, poddaniu ich reakcji z DNFB i kwaśnej hydrolizie można stwierdzić obecność pochodnych: DNP-Pro dla **S**, DNP-Ala dla **T**, DNP-Gly dla **U**.
- W wyniku działania termolizyny na peptyd **P** uzyskuje się w hydrolizacie dwa fragmenty: **W** o masie 252 g/mol i **X** o masie 568g/mol
- Peptyd **P** jest odporny na działanie enzymu dipeptydylopeptydazy .

W rozwiązaniu zadania mogą być pomocne następujące wyjaśnienia:

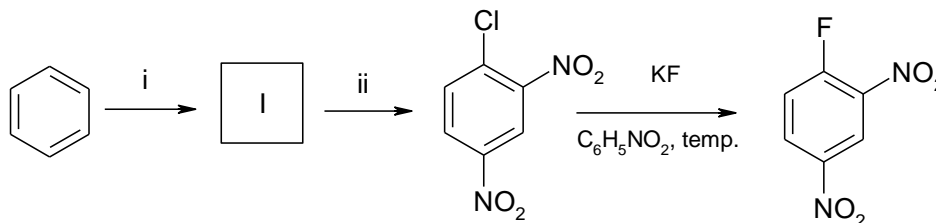
- Enzymy rozszczepiają wiązania peptydowe pomiędzy aminokwasami kodowanymi przez DNA
- Chymotrypsyna – enzym rozszczepiający wiązanie peptydowe po karboksylowej stronie reszty aminokwasu aromatycznego.
- Termolizyna - enzym rozszczepiający wiązanie peptydowe po aminowej stronie reszty aminokwasu hydrofobowego, zawierającego w swej cząsteczce rozgałęziony łańcuch alkilowy lub pierścień aromatyczny.
- Dipeptydylopeptydaza – enzym rozszczepiający wiązanie peptydowe po karboksylowej stronie reszty aminokwasu w pozycji 2.

Polecenia:

*a.* (1 pkt.) Przedstaw wzór półstrukturalny aminokwasu znajdującego się na N-końcu peptydu **P**

*b.* (8 pkt.) Przedstaw sekwencje fragmentów **S**, **T**, **U** i **X** stosując symbole trójliterowe aminokwasów.

*c.* (3 pkt.) Uzupełnij reagenty i, ii oraz wzór związku I w schemacie syntezy 2,4-dinitrofluorobenzenu.



*d.* (2 pkt.) Stosując wzory półstrukturalne lub szkieletowe przedstaw schemat reakcji fragmentu **U** z DNFB prowadzącej do uzyskania DNP-Gly.

*e.* (3 pkt.) Wskaż, który aminokwas w sekwencji **P** występuje w formie enancjomeru **D** i uzasadnij swój wybór. Przedstaw wzór przestrzenny tego enancjomeru.

*f.* (3 pkt.) Przedstaw wzór półstrukturalny peptydu **P** bez uwzględniania stereochemii.

**PUNKTACJA:** za każde zadanie **20 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW:** 300 minut



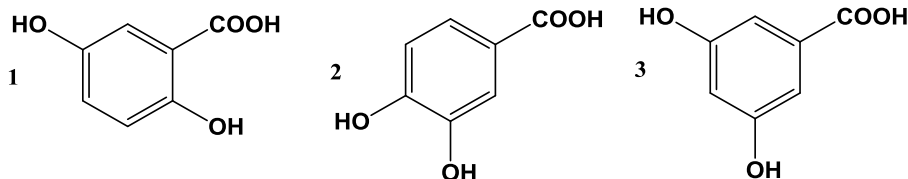
# ETAP II

31.01.2014

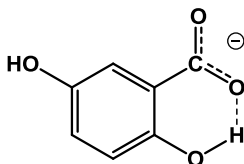
## Rozwiązania zadań teoretycznych

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



Dla kwasu 2,5-DHBA anion jest stabilizowany przez wiązanie wodorowe pomiędzy grupą –OH w pozycji 2 i anionem karboksylanowym:



Stabilizacja produktu dysocjacji powoduje przesunięcie równowagi reakcji w prawo (w stosunku do związku w którym nie ma grupy –OH w pozycji 2) i w efekcie zwiększoną dysocjację tego związku, czyli jego większą kwasowość. Dla kwasów 3,4-DHBA i 3,5-DHBA grupy –OH są zbyt daleko, aby doszło do stabilizacji anionu.

b. Stałe dysocjacji słabych kwasów HA i HB oraz iloczyn jonowy wody opisują wzory:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

W mieszaninie tych kwasów  $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 + K_w/[\text{H}^+]$  gdzie  $[\text{H}^+]_1 = [\text{A}^-]$  i  $[\text{H}^+]_2 = [\text{B}^-]$ . Zakładając z dobrym przybliżeniem, że  $[\text{HA}] = c_1$ ,  $[\text{HB}] = c_2$  dostajemy:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_a(\text{HA})c_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a(\text{HB})c_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Po przekształceniach:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a(\text{HA})c_1 + K_a(\text{HB})c_2 + K_w$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA})c_1 + K_a(\text{HB})c_2 + K_w}$$

Dla roztworu **1** można zauważyć, że człony  $K_a(\text{HA})c_1$  oraz  $K_a(\text{HB})c_2$  są wielokrotnie większe od  $K_w$  co oznacza, że trzeci człon w równaniu opisującym stężenie jonów  $\text{H}^+$  można pominąć.

Przepisując dostajemy:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA})c_1 + K_a(\text{HB})c_2 + K_w} \approx [\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA})c_1 + K_a(\text{HB})c_2}$

c. Stosując zależność wyprowadzoną w poleceniu **b.** do roztworu **1** przyjmujemy, że wzór HA oraz indeks 1 odnoszą się do kwasu 3,4-DHBA a wzór HB oraz indeks 2, do kwasu 3,5-DHBA.

Ponieważ stężenie  $c = \frac{m}{M \times V}$ , otrzymujemy:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA}) \frac{m_{\text{HA}}}{M_{\text{HA}} \times V} + K_a(\text{HB}) \frac{m_{\text{HB}}}{M_{\text{HB}} \times V}}$

gdzie  $M$  i  $m$  to masa molowa i masa kwasu opisanego indeksem dolnym.

Po podstawieniu odpowiednich wartości:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4,48} \frac{15,41}{154,12 \times 1} + 10^{-4,04} \frac{15,41}{154,12 \times 1}} = \sqrt{10^{-5,48} + 10^{-5,04}} = \sqrt{10^{-4,91}} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

Stąd  $\text{pH} = 2,45$

- d. Roztwór **2** ma identyczny jakościowy skład chemiczny jak roztwór **1**, więc do jego opisu możemy zastosować równanie z polecenia **b.**:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HA})c_1 + K_a(\text{HB})c_2}$$

Po podstawieniu  $c = \frac{m}{M \times V}$  i przekształceniu, otrzymujemy wyrażenie:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a(\text{HA}) \frac{m_{\text{HA}}}{V \times M_{\text{HA}}} + K_a(\text{HB}) \frac{m_{\text{HB}}}{V \times M_{\text{HB}}},$$

a z treści zadania wynika, że:  $m_{\text{HA}} + m_{\text{HB}} = 30,80$

Podstawiając  $m_{\text{HA}} = 30,80 - m_{\text{HB}}$  i  $M = M_{\text{HA}} = M_{\text{HB}}$ , po przekształceniach dostajemy:

$$m_{\text{HB}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times M \times V - 30,80 \times K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB}) - K_a(\text{HA})}$$

(I) Dla  $\text{pH} = 2,40$ :  $m_{\text{HB}} = 24,49 \text{ g}$   $m_{\text{HA}} = 30,80 - m_{\text{HB}} = 6,31 \text{ g}$

Ponieważ masy molowe tych kwasów są identyczne ( $M_{\text{HA}} = M_{\text{HB}}$ ) to stosunek stężeń  $c_1/c_2$  jest identyczny jak stosunek mas  $m_{\text{HA}}/m_{\text{HB}} = 0,26$ .

- e. (II) Dla  $\text{pH} = 2,38$ , po analogicznych obliczeniach:

$$m_{\text{HB}} = 28,55 \text{ g} \quad m_{\text{HA}} = 30,8 - m_{\text{HB}} = 2,25 \text{ g} \quad m_{\text{HA}}/m_{\text{HB}} = c_1/c_2 = 0,08$$

$$\text{(III) Dla } \text{pH} = 2,42: m_{\text{HB}} = 20,79 \text{ g} \quad m_{\text{HA}} = 30,8 - m_{\text{HB}} = 10,01 \text{ g} \quad m_{\text{HA}}/m_{\text{HB}} = c_1/c_2 = 0,48$$

Wniosek: Określenie stosunku stężenia kwasów w roztworze **2** praktycznie nie jest możliwe na podstawie pomiaru  $\text{pH}$  próbki: zakładając podaną dokładność pomiaru wartości  $\text{pH}$  wyznaczony stosunek mas / stężeń zawiera się w bardzo szerokim zakresie pomiędzy 0,08 a 0,48.

### Punktacja:

- |   |                     |
|---|---------------------|
| a. Za narysowanie wzorów każdego z trzech związków 1, 2, 3  | 3 × 1 pkt. = 3 pkt. |
| za wyjaśnienie stabilizacji anionu                          | 2 pkt.              |
| b. Za wyprowadzenie wzoru na $[\text{H}^+]$                 | 3 pkt.              |
| c. Za obliczenie $[\text{H}^+]$ w roztworze <b>1</b>        | 1 pkt.              |
| za obliczenie $\text{pH}$ roztworu <b>1</b>                 | 1 pkt.              |
| d. Za obliczenie mas / stężeń kwasów dla $\text{pH} = 2,40$ | 3 pkt.              |
| za obliczenie stosunku stężeń dla $\text{pH} = 2,40$        | 1 pkt.              |
| e. Za obliczenie mas / stężeń kwasów dla $\text{pH} = 2,38$ | 1 pkt.              |
| za obliczenie stosunku stężeń dla $\text{pH} = 2,38$        | 1 pkt.              |
| za obliczenie mas / stężeń kwasów dla $\text{pH} = 2,42$    | 1 pkt.              |
| za obliczenie stosunku stężeń dla $\text{pH} = 2,42$        | 1 pkt.              |
| za wyjaśnienie czy i dlaczego nie można wyznaczyć stężeń    | 2 pkt.              |

**RAZEM**

**20 pkt.**



## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Wodorowęglan sodu w temperaturze około 150 °C rozkłada się zgodnie z równaniem:



b. Aby związek **A** mógł pełnić rolę regulatora kwasowości jego anion musi posiadać właściwości kwasowe. Zatem musi być to jakiś wodorodwufosforan(V) sodu, na przykład  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

c. Po wygrzaniu próbki proszku w stałych produktach reakcji znajdują się tylko dwie sole fosforu – związki **B** oraz **C**. To oznacza, że wodorowęglan sodu w obecności wodorodwufosforanu(V) uległ całkowitemu rozkładowi z utworzeniem lotnych produktów –  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . W wyniku ogrzewania proszku powstaje:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,016 \times 50 \text{ cm}^3 \times 1,10 \text{ g/cm}^3}{44,01 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mola}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,02 \text{ mola} \times 22,41 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{mola} = 448 \text{ cm}^3$$

d. W wyniku całkowitego rozkładu 0,02 mola  $\text{NaHCO}_3$  (w obecności wodorodwufosforanu(V)) oprócz 0,02 mola  $\text{CO}_2$  powstaje także 0,01 mola  $\text{H}_2\text{O}$ . Jednakże całkowita ilość powstającej wody wynosi:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8,34 \text{ g} \times 0,192 - 0,02 \text{ mola} \times 44,01 \text{ g/mol}}{18,016 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mola, czyli } 0,03 \text{ mola } \text{H}_2\text{O}$$

powstaje w wyniku reakcji kondensacji wodorodwufosforanu(V) – soli **A**.

A to oznacza, że w związku **A** jest 0,06 mola wodoru, ponieważ w końcowych produktach reakcji nie ma już wodorosoli, gdyż dalsze wygrzewanie produktów nie powoduje już ubytku masy.

W badanej próbce proszku zawarte było  $x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{0,02 + n_{\text{A}}} = 0,6 \Rightarrow n_{\text{A}} = 0,03 \text{ mola}$  soli **A**, czyli w

jednej cząsteczce tego związku są  $\frac{0,06}{0,03} = 2$  atomy wodoru. Zatem związkiem **A** jest

diwodorodwufosforan(V) sodu –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

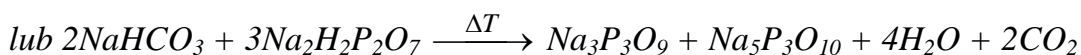
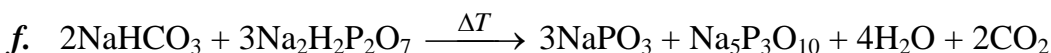
e. Ponieważ wygrzewanie prowadzono w warunkach utleniających związki **B** i **C** muszą być fosforanami(V), nie zawierającymi wodoru. Kończącym produktem reakcji kondensacji wodorofosforanów(V) jest polifosforan o stechiometrii  $\text{NaPO}_3$ , o zawartości fosforu

$$\%_{\text{wag.P}} = \frac{30,97}{101,96} \times 100\% = 30,4\% . \text{ Co odpowiada związkowi } \mathbf{B}.$$

*Wzór związku **B** może być podany również jako wielokrotność stechiometrii wzoru podstawowego, na przykład może być to  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ .*

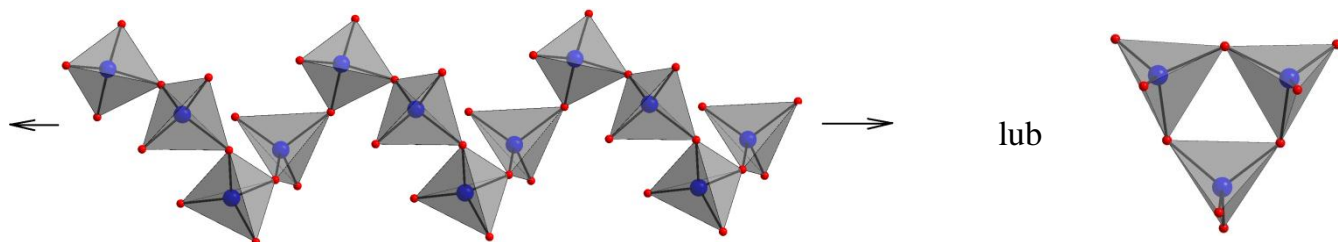
W zależności od stosunku molowego powstających soli **B** i **C**, związek **C** może mieć stechiometrię  $\text{Na}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , itd. Jak łatwo wykazać związek  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  zawiera

$$\frac{3 \times 30,97}{367,86} \times 100\% = 25,3\%_{\text{wag}} \text{ fosforu, co odpowiada związkowi } \mathbf{C}.$$



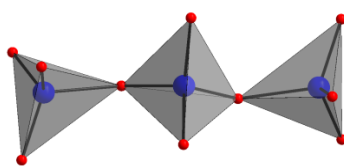
g. Ponieważ liczba koordynacyjna fosforu wynosi 4 to podstawową jednostką, z jakiej zbudowane są aniony polifosforanowe(V) jest  $\text{PO}_4^{3-}$ , który ma budowę czworościanu foremnego (hybrydyzacja  $sp^3$ ).

Stechiometrię anionu  $\text{PO}_3^-$  (z soli **B**) można uzyskać w wyniku uwspólnienia w każdej jednostce  $\text{PO}_4$  dwóch ligandów tlenkowych z innymi jednostkami  $\text{PO}_4$  (mostkowe atomy tlenu). Zatem podsieć anionowa o stechiometrii  $\text{PO}_3^-$  ma postać makro łańcucha lub pierścienia (na przykład o stechiometrii  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ):



Wystarczy podać jedną z powyższych możliwości budowy podsięci anionowej soli **B**.

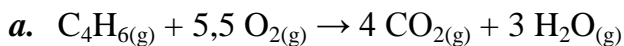
Stechiometrię anionu  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  (z soli **C**) można uzyskać łącząc trzy jednostki  $\text{PO}_4$  poprzez wspólne aniony tlenkowe:



### Punktacja:

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| a. Za napisanie równania reakcji zachodzącej podczas ogrzewania wodorowęglanu sodu                           | 1 pkt.                      |
| b. Za wyjaśnienie co może być związkem <b>A</b>  | 1 pkt.                      |
| c. Za obliczenie objętości dwutlenku węgla powstającego podczas rozkładu badanej próbki proszku do pieczenia | 3 pkt.                      |
| d. Za podanie wzoru związku <b>A</b><br>za potwierdzenie odpowiedzi obliczeniami                             | 1 pkt.<br>3 pkt.            |
| e. Za podanie wzorów związków <b>B</b> i <b>C</b> i uzasadnienie odpowiedzi                                  | $2 \times 2$ pkt = 4 pkt.   |
| f. Za podanie równania reakcji zachodzącej podczas ogrzewania proszku do pieczenia w temperaturze 500 °C     | 2 pkt.                      |
| g. Za podanie budowy przestrzennej anionu w soli <b>B</b> oraz <b>C</b>                                      | $2 \times 2,5$ pkt = 5 pkt. |
| <b>RAZEM</b>   | <b>20 pkt.</b>              |

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3



b.  $\Delta H^\circ(298,0 \text{ K}) = 4 \Delta H_{\text{tw}}^\circ \text{CO}_{2(g)} + 3 \Delta H_{\text{tw}}^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} - \Delta H_{\text{tw}}^\circ \text{C}_4\text{H}_{6(g)} = 4(-393,5) + 3(-241,8) - 165,2 = -2464,6 \text{ kJ/mol}$ , co w przeliczeniu na 0,010 mola daje -24,6 kJ

c. Łączna liczba moli gazu przed wprowadzeniem but-1-ynu:

$$n = (pV/RT) = (101325 \cdot 0,1)/(8,314 \cdot 298) = 4,090 \text{ mola}$$

$$\text{liczba moli tlenu} : 4,09/5 = 0,818 \text{ mol}$$

$$\text{liczba moli azotu} : 4,09 - 0,818 = 3,272 \text{ mol}$$

d. liczba moli azotu bez zmian: 3,272 mol

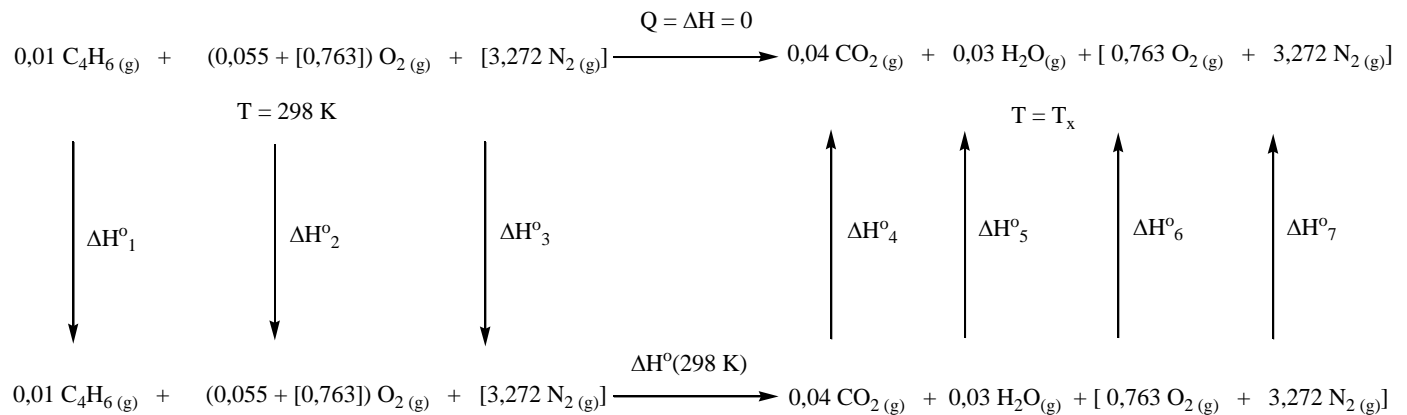
$$\text{liczba moli CO}_2 : 0,01 \cdot 4 = 0,040 \text{ mol}$$

$$\text{liczba moli H}_2\text{O} : 0,01 \cdot 3 = 0,030 \text{ mol}$$

$$\text{liczba moli tlenu} : 0,818 - 0,01 \cdot 5,5 = 0,763 \text{ mol}$$

e. Po reakcji mamy w reaktorze mieszaninę produktów 0,040 mola CO<sub>2</sub>, 0,030 mola H<sub>2</sub>O oraz nieprzereagowany tlen (0,763 mola) i azot (3,272 mola). Z uwagi, że ciepło wydzielone podczas spalania pozostaje w układzie, w bilansie entalpii musimy uwzględnić ogrzanie wszystkich składników obecnych w reaktorze po zakończeniu procesu spalania.

Bilans entalpii:



$\Delta H_{1-3} = 0$ , bo nie ma zmiany temperatury, (ten etap w bilansie może być pominięty)

Z bilansu wynika, że  $\Delta H_4^0 + \Delta H_5^0 + \Delta H_6^0 + \Delta H_7^0 + \Delta H^0(298,0) = 0$

$$\Delta H_4^0 = 0,04 \cdot 46,6(T_x - 298,0)$$

$$\Delta H_5^0 = 0,03 \cdot 41,2(T_x - 298,0)$$

$$\Delta H_6^0 = 0,763 \cdot 32,2(T_x - 298,0)$$

$$\Delta H_7^0 = 3,272 \cdot 27,6(T_x - 298,0)$$

$$(T_x - 298,0)(1,864 + 1,236 + 24,57 + 90,31) - 24,6 \cdot 10^3 = 0$$

$$T_x = 507 \text{ K}$$

Równoważne rozwiązanie polega na zastosowaniu wzoru:

$$\Delta T = -\Delta H_{\text{spal}} / \sum n_i C_{pi}(\text{mieszanina produktów}) = 24600 / (1,864 + 1,236 + 24,57 + 90,31) = 208,90 \text{ K,}$$

$$\text{stad } T_x = 298,0 + 208,51 = 507 \text{ K}$$

f. Końcowa objętość mieszaniny w reaktorze:

$$V = (0,040 + 0,030 + 0,763 + 3,272) \cdot 8,314 \cdot 507 / 101325 = 0,17 \text{ m}^3$$

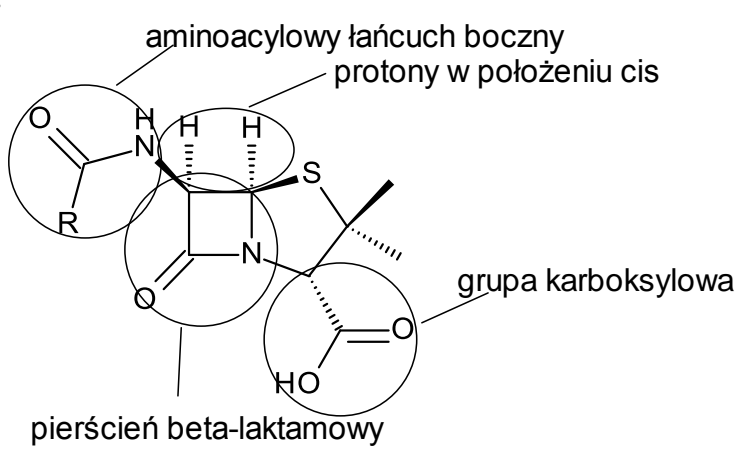
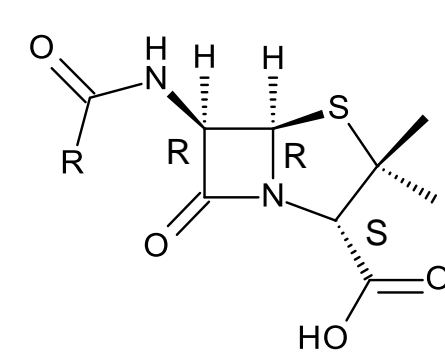
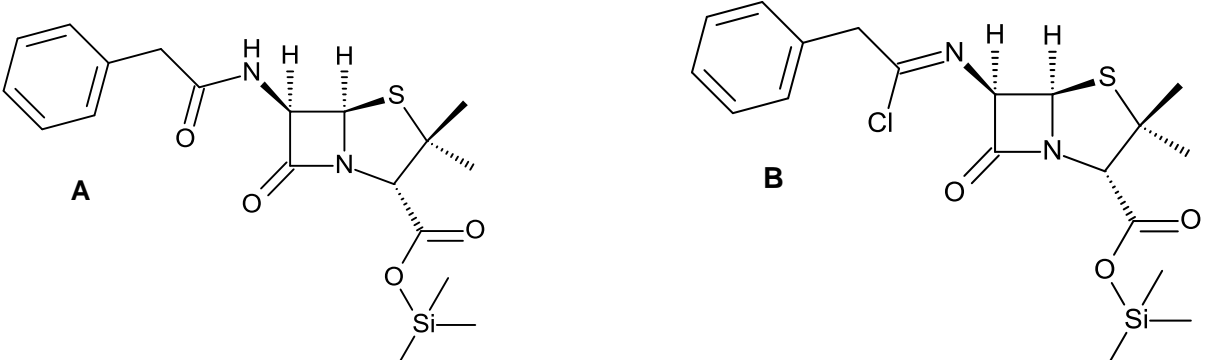
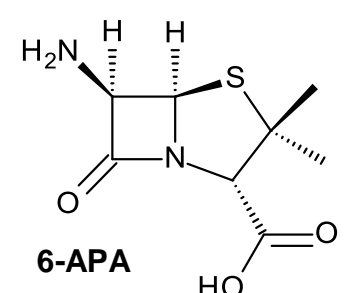
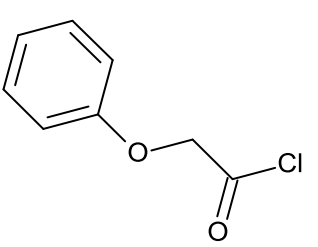
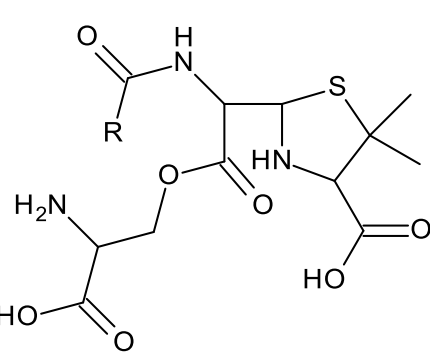
**Punktacja:**

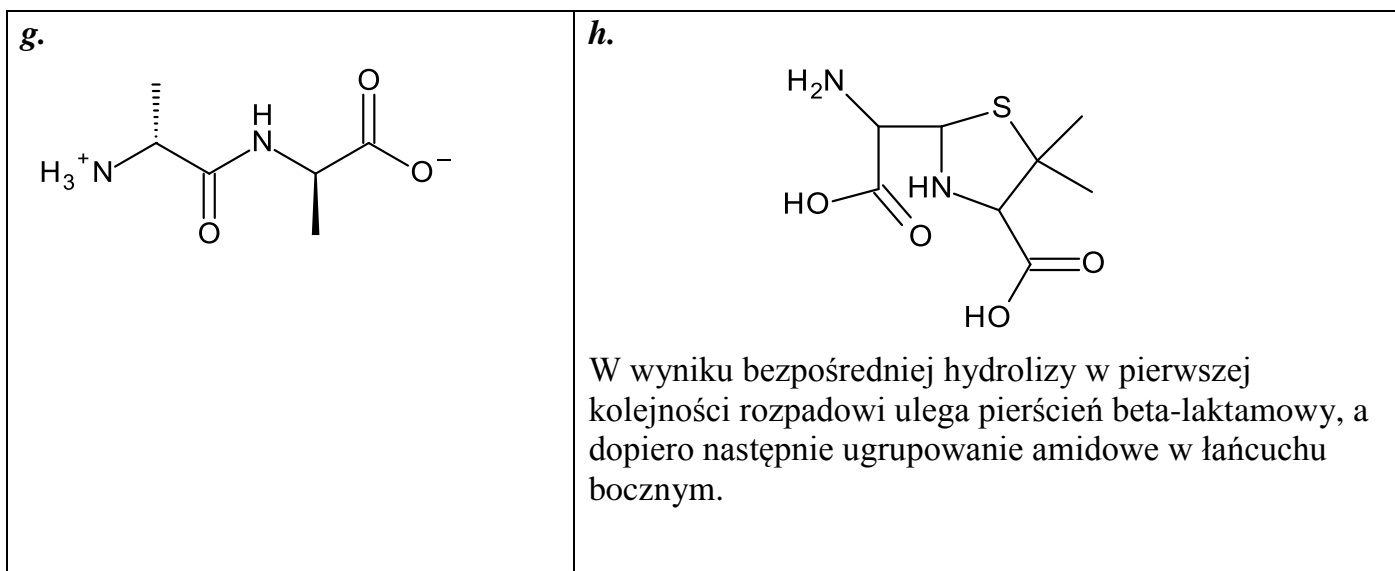
- |   |                         |
|---|-------------------------|
| a. Za napisanie równanie reakcji całkowitego spalania but-1-ynu   | 2,0 pkt.                |
| b. Za obliczenie standardowej entalpii reakcji spalania but-1-ynu | 2,5 pkt.                |
| za przeliczenie tej entalpii na rzeczywistą liczbę moli but-1-ynu | 0,5 pkt.                |
| c. Za obliczenie liczby moli substancji w reaktorze               |                         |
| przed wprowadzeniem but-1-ynu                                     | 4 × 0,5 pkt. = 2,0 pkt. |
| d. Za obliczenie liczby końcowej moli substancji w reaktorze      | 4 × 0,5 pkt. = 2,0 pkt. |
| e. Za prawidłowe wykonanie bilansu entalpii                       | 6,0 pkt.                |
| za prawidłowe obliczenie maksymalnej temperatury                  | 3,0 pkt.                |
| f. Za obliczenie końcowej objętości mieszaniny poreakcyjnej       | 2,0 pkt.                |

**RAZEM**

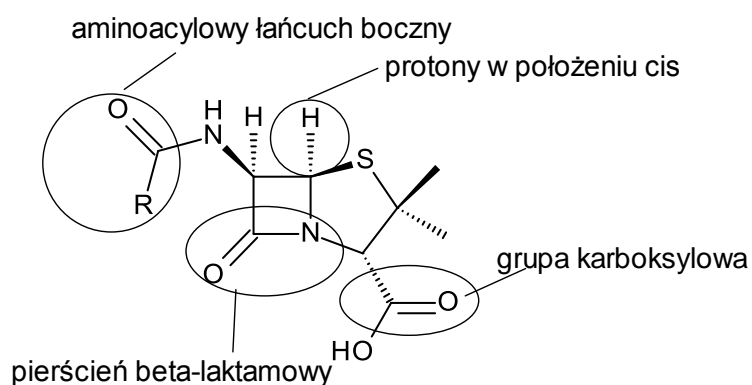
**20 pkt.**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

<p><b>a.</b></p>  <p>aminoacylowy łańcuch boczny protony w położeniu cis</p> <p>grupa karboksylowa</p> <p>pierścień beta-laktamowy</p>	<p><b>b.</b></p>  <p>3 centra stereogeniczne</p>
<p><b>c.</b></p>  <p>A</p> <p>B</p>	
 <p><b>6-APA</b></p>	<p><b>d.</b></p> 
<p><b>e.</b></p> 	<p><b>f.</b></p> <p>Wynika to z mechanizmu działania penicyliny. Celem terapeutycznym jest enzym zaangażowany w syntezę ściany komórkowej. Ludzkie komórki nie mają ściany komórkowej. Dodatkowo penicylina strukturalnie przypomina D-Ala-D-Ala, a taki dipeptyd nie występuje w organizmie ludzkim co dodatkowo zmniejsza ryzyko wystąpienia skutków ubocznych.</p>



Przykład nieprawidłowych oznaczeń elementów strukturalnych z polecenia **a.**



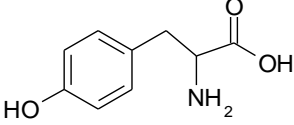
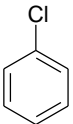
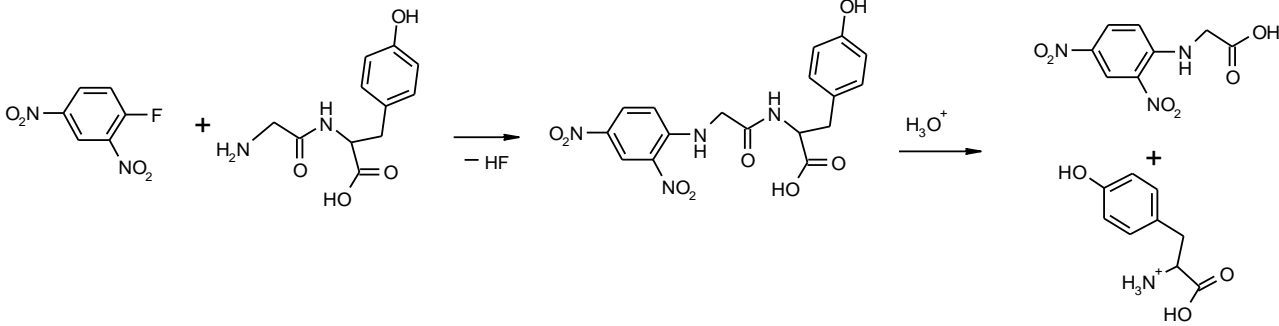
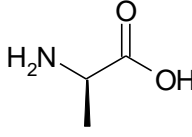
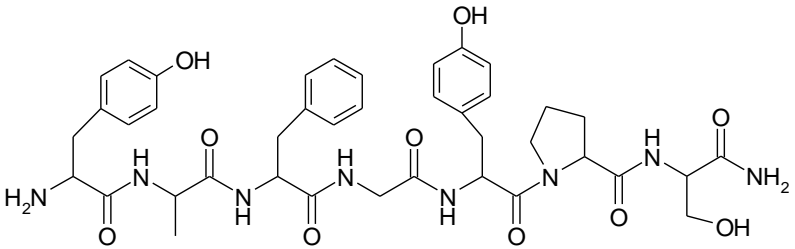
### Punktacja:

- |   |                         |
|---|-------------------------|
| <b>a.</b> Za zakreślenie odpowiednich elementów na wzorze strukturalnym penicyliny        | 4,0 pkt.                |
| <b>b.</b> Za podanie liczby centrów stereogenicznych w cząsteczce penicyliny              | 1,0 pkt.                |
| za określenie konfiguracji absolutnej dwóch z nich  | 2,0 pkt.                |
| <b>c.</b> Za narysowanie wzorów strukturalnych związków A, B oraz 6-APA                   | 3 × 1,5 pkt. = 4,5 pkt. |
| <b>d.</b> Za narysowanie wzoru strukturalnego reagenta C                                  | 2,0 pkt.                |
| <b>e.</b> Za narysowanie wzoru strukturalnego produktu acylowania seryny przez penicylinę | 2,0 pkt.                |
| <b>f.</b> Za narysowanie stereochemicznego wzoru dipeptydu D-Ala-D-Ala                    | 1,5 pkt.                |
| <b>g.</b> Za wyjaśnienie przyczyn braku toksyczności penicyliny dla człowieka             | 1,5 pkt.                |
| <b>h.</b> Za odpowiednie wyjaśnienie i wzór prawdopodobnego produktu reakcji              | 1,5 pkt.                |

**RAZEM**

**20 pkt.**

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

<p><b>a.</b> Tyr</p> 	<p><b>b.</b></p> <p><b>S</b> H-Pro-Ser-NH<sub>2</sub>      <b>T</b> H-Ala-Phe-OH</p> <p><b>U</b> H-Gly-Tyr-OH</p> <p><b>X</b> H-Phe-Gly-Tyr-Pro-Ser-NH<sub>2</sub></p>	
<p><b>c.</b></p> <p>i Cl<sub>2</sub>/ Fe lub FeCl<sub>3</sub> lub AlCl<sub>3</sub></p>	<p><b>I</b></p> 	<p>ii HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p>
<p><b>d.</b></p> 		
<p><b>e.</b> Ala -wynika to z informacji o masach fragmentów po trawieniu chymorypsyną i termolizyną oraz z informacji o braku rozszczepienia peptydu P przez dipeptydylopeptydazę</p>		 <p>D-Ala</p>
<p><b>f.</b></p> 		

**Punktacja:**

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| <b>a.</b> Za narysowanie wzoru N-końcowego aminokwasu   | 1,0 pkt.                            |
| <b>b.</b> Za podanie sekwencji każdego z czterech fragmentów <b>S</b> , <b>T</b> , <b>U</b> i <b>X</b>  | 4 × 2,0 pkt. = 8,0 pkt.             |
| <b>c.</b> Za podanie każdego z reagentów i oraz ii<br>za podanie wzoru związku <b>I</b>                 | 2 × 1,0 pkt. = 2,0 pkt.<br>1,0 pkt. |
| <b>d.</b> Za przedstawienie schematu reakcji  | 2,0 pkt.                            |
| <b>e.</b> Za wskazanie aminokwasu występującego w formie enancjomeru <b>D</b><br>za uzasadnienie wyboru | 1,0 pkt.<br>1,5 pkt.                |
| za przedstawienie wzoru przestrzennego tego enancjomeru   | 0,5 pkt.                            |
| <b>f.</b> Za przedstawienie wzoru półstrukturalnego peptydu <b>P</b>                                    | 3,0 pkt.                            |

**RAZEM**

**20 pkt.**