



---

# ETAP III

## 11.04.2015

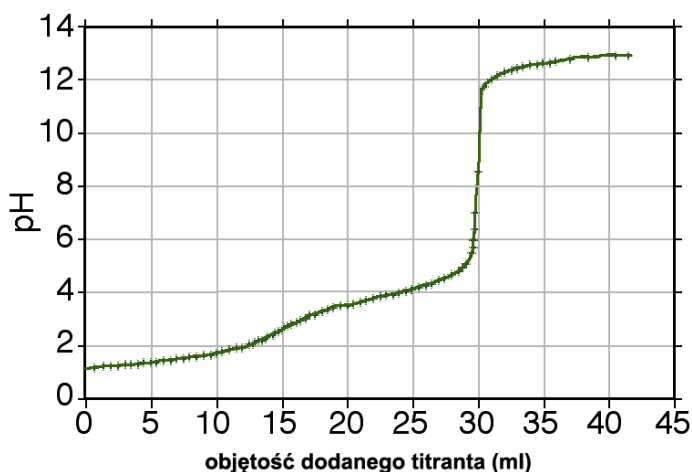
### Zadania teoretyczne

---

#### ZADANIE 1

##### *Krzywe miareczkowania kwasowo-zasadowego*

W laboratorium przeprowadzono miareczkowanie kwasowo-zasadowe, w którym stężenie zarówno roztworu analitu, jak i titranta wynosiło  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ . Wynik miareczkowania zarejestrowano w postaci wykresu zależności wartości pH od objętości dodanego titranta. Otrzymaną krzywą przedstawiono na poniższym rysunku:



W punkcie początkowym miareczkowania  $\text{pH}=1,30$ , a po dodaniu  $40,00 \text{ ml}$   $\text{pH}=12,26$ .

#### Polecenia:

- (1 pkt.) Określ, jaki roztwór był titrantem (roztwór mocnego kwasu czy mocnej zasady). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami dla wybranego punktu z wykresu.
- (1 pkt.) Określ rodzaj analitu (mocny kwas, słaby kwas, mocna zasada, słaba zasada) i podaj początkową objętość jego roztworu. Określ liczbę grup  $-\text{OH}$  w cząsteczce (jeśli analit jest zasadą) lub protonowość (jeśli analit jest kwasem). Odpowiedź uzasadnij.
- (5 pkt.) Jeśli analit jest słabym elektrolitem, oszacuj wartość/wartości wszystkich stałych dysocjacji  $K_1$ ,  $K_2$  itd. oraz wartości ich ujemnych logarytmów  $\text{p}K_1$ ,  $\text{p}K_2$  itd.; Odpowiedź uzasadnij – każdą z wartości stałej  $K$  potwierdź za pomocą odpowiednich obliczeń dla wybranej wartości pH. Zastosuj w obliczeniach odpowiednie założenia i uproszczenia.

- d.* (4 pkt.) Naszkicuj przybliżone przebiegi zależności ułamków molowych poszczególnych form tego analitu od wartości pH (w zakresie od 0 do 14). Podpisz wszystkie formy analitu na wykresie. Podaj wartości pH odpowiadające punktom przecięć wykresów ułamków molowych dla różnych form analitu. Podaj maksymalne wartości ułamków molowych i wartość pH dla maksimów wykresów ułamków molowych dla każdej z form analitu (z dokładnością do dwóch cyfr znaczących).
- e.* (4 pkt.) Oblicz pH dla sześciu punktów miareczkowania: przed dodaniem titranta, po dodaniu 7,50 ml titranta, po dodaniu 15,00 ml titranta, po dodaniu 22,50 ml titranta, po dodaniu 30,00 ml titranta i po dodaniu 40,00 ml titranta, jeżeli stężenia titranta i analitu będą dwa razy większe. Na podstawie obliczonych wartości naszkicuj wykres dla zmienionych wartości stężeń na oryginalnym wykresie.
- f.* (1 pkt.) Zidentyfikuj analit na podstawie poniższych informacji:  
 Analit, o którym mowa w tym zadaniu, w roztworze o odpowiednim pH jest często stosowanym związkem chelatującym. Najbardziej znany jest jego kompleks z jonami  $\text{Fe}^{3+}$ , w którym stosunek analitu do kationu wynosi 3:1. Ten jon kompleksowy ma barwę zieloną i jest chiralny. Z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  tworzy natomiast żółtą, trudno rozpuszczalną sól. Analit ten ma również właściwości redukujące i w środowisku kwaśnym odbarwia roztwór manganianu(VII) potasu; w reakcji tej wydziela się bezwonny gaz. Zawartość procentowa węgla w analicie wynosi 26,7% masowych.
- g.* (3 pkt.) Narysuj wzór strukturalny lub półstrukturalny jednego z izomerów kompleksu, który tworzy analit z jonami  $\text{Fe}^{3+}$ . Określ odczyn roztworu (kwaśny, zasadowy, obojętny), w którym analit będzie tworzył najbardziej trwały kompleks z kationami  $\text{Fe}^{3+}$  i uzasadnij swoją odpowiedź. Jaką strukturę przestrzenną będzie miał ten kompleks?
- h.* (1 pkt.) Zapisz równanie reakcji redoks analitu z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym.

## ZADANIE 2

### **Kompleksy żelaza**

Z roztworu wodnego, otrzymanego w wyniku roztwarzania żelaza w kwasie solnym, wykrystalizowano związek **A** w postaci jasnozielonych kryształów molekularnych o właściwościach paramagnetycznych. Stwierdzono, że zawartość żelaza w związku **A** wynosi ok. 28% mas., a kryształy zbudowane są z obojętnych cząsteczek powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi. W reakcji roztworu wodnego związku **A** z nadmiarem cyjanku sodu otrzymano roztwór, z którego po zateżeniu wykrystalizowano jasnożółte kryształy uwodnionej soli **B**, charakteryzującej się właściwościami diamagnetycznymi. Zakwaszony roztwór związku **A** oraz roztwór związku **B** poddano reakcjom z wodą chlorową. Otrzymane żółte roztwory zmieszano tak aby stosunek molowy

zawartych w nich związków wynosił 1:1. Zaobserwowano powstawanie ciemnobrunatnego zabarwienia, a po dłuższym wygrzewaniu w temperaturze około 50 °C i ochłodzeniu wytrącając ciemnozielonego krystalicznego osadu. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu na powietrzu otrzymano związek **C**. Temperaturowe pomiary podatności magnetycznej wykazały, że w temperaturze pokojowej jest on paramagnetykiem, a poniżej temperatury 17 K ma właściwości ferromagnetyczne. Stwierdzono również, że występują w nim dwa rodzaje jonów żelaza o liczbie koordynacyjnej 6, różniące się momentem magnetycznym. Podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze 130 °C pod zmniejszonym ciśnieniem związek **C** ulega rozkładowi związanemu z ubytkiem masy wynoszącym 21,2%. Związek **C** poddano badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Ustalono, że krystalizuje on w układzie regularnym tworząc sieć płasko centrowaną (typu *F*). Na dyfraktogramie proszkowym wykonanym z użyciem promieniowania  $\text{CuK}\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , w zakresie kątów  $2\theta$  do  $30^\circ$ , występowały dwa intensywne refleksy dla kątów  $17,34^\circ$  i  $24,62^\circ$  oraz dwa bardzo słabe refleksy przy kątach około  $15^\circ$  i  $29^\circ$ .

W reakcji zakwaszonego wodnego roztworu związku **B** z  $\text{NaNO}_2$  powstają trwałe aniony kompleksowe **K** o właściwościach diamagnetycznych. Po zateżeniu i zubożeniu, z roztworu krystalizuje dwuwodna sól sodowa **D** w postaci ciemnoczerwonych kryształów. Związek ten jest wykorzystywany w analizie chemicznej, między innymi do wykrywania siarczków, gdyż jego roztwory w obecności siarczków przyjmują charakterystyczną czerwono-fioletową barwę. Łatwo reaguje ze stężonym amoniakiem i pierwszorzędowymi aminami z wydzieleniem azotu. Jest również często stosowany jako lek doraźnie obniżający ciśnienie tętnicze krwi. Analiza elementarna soli **D** wykazała, że zawiera ona (w procentach masowych) 18,74 % Fe, 20,16% C i 28,21% N.

*W obrazie dyfrakcyjnym sieci centrowanej typu F (płasko centrowanej) występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych, dla których wskaźniki hkl Millera są wszystkie parzyste lub wszystkie nieparzyste (zero uważa się za liczbę parzystą).*

### **Polecenia:**

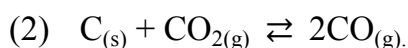
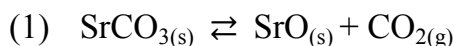
- a.** (2 pkt.) Podaj wzór i narysuj budowę przestrzenną cząsteczek związku **A**; uwzględnij dwa izomery geometryczne. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- b.** (2 pkt.) Oszacuj wartość momentu magnetycznego cząsteczek związku **A** i wyjaśnij dlaczego związek **B**, w odróżnieniu od związku **A** wykazuje właściwości diamagnetyczne.
- c.** (2 pkt.) Napisz w formie jonowej równania: reakcji związków **A** i **B** z wodą chlorową oraz reakcji wytrącania związku **C**.
- d.** (1 pkt.) Podaj wzór sumaryczny związku **C**. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- e.** (3 pkt.) Oszacuj wartości momentów magnetycznych jonów żelaza w związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.

- f.* (2 pkt.) Narysuj model (szkielet) przestrzennej struktury krystalicznej związku **C** zaznaczając położenia odpowiednich jonów żelaza i ligandów cyjankowych.
- g.* (3 pkt.) Na podstawie położenia refleksów na dyfraktogramie proszkowym wyznacz parametr *a* komórki elementarnej oraz odległości pomiędzy sąsiednimi jonami żelaza w strukturze krystalicznej związku **C**.
- h.* (3 pkt.) Podaj wzór soli **D** i zapisz w formie jonowej równanie reakcji jej otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- i.* (2 pkt.) Narysuj wzór elektronowy anionu kompleksowego **K**.

### ZADANIE 3

**Równowagi w układzie izochorycznym, w którym przebiegają dwie reakcje.**

Do zbiornika o pojemności  $V = 1,5 \text{ dm}^3$ , w którym początkowo panowała próżnia, wprowadzono 1,00 g węgla oraz 3,00 g węglanu strontu. Następnie zawartość ogrzano i termostatowano w temperaturze  $T = 880 \text{ }^\circ\text{C}$  do ustalenia się stanu równowagi obu reakcji:



W stanie równowagi w reaktorze współistniały wszystkie reagenty, a zmierzone wtedy ciśnienie w układzie wynosiło  $p = 23998 \text{ Pa}$ .

*Uwaga: Objętość faz stałych należy pominąć. Gazy należy potraktować jako doskonałe.  $p^0 = 1 \text{ bar}$  ( $10^5 \text{ Pa}$ ).*

W poniższej tabeli zestawiono dane termodynamiczne dotyczące reagentów:

Wzór związku	$\Delta H_f^0$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^0$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\text{SrCO}_{3(s)}$	-1220,1	97,0
$\text{SrO}_{(s)}$	-592,0	55,4
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,5	218,8

#### Polecenia:

- a.* (2 pkt) Napisz wyrażenia określające bezwymiarowe stałe równowagi  $K_1$  dla reakcji (1) i  $K_2$  dla reakcji (2), wyrażone poprzez odpowiednie ciśnienia cząstkowe.
- b.* (4 pkt.) Oblicz wartości standardowej entalpii ( $\Delta H^0$ ), entropii ( $\Delta S^0$ ), entalpii swobodnej ( $\Delta G^0$ ) oraz stałą równowagi  $K_1$  reakcji (1) w temperaturze eksperymentu.
- c.* (4 pkt.) Oblicz równowagowe ciśnienie tlenku węgla ( $p_{\text{CO}}$ ) oraz stałą równowagi  $K_2$  reakcji (2).
- d.* (5 pkt.) Oblicz równowagowe liczby moli wszystkich reagentów.

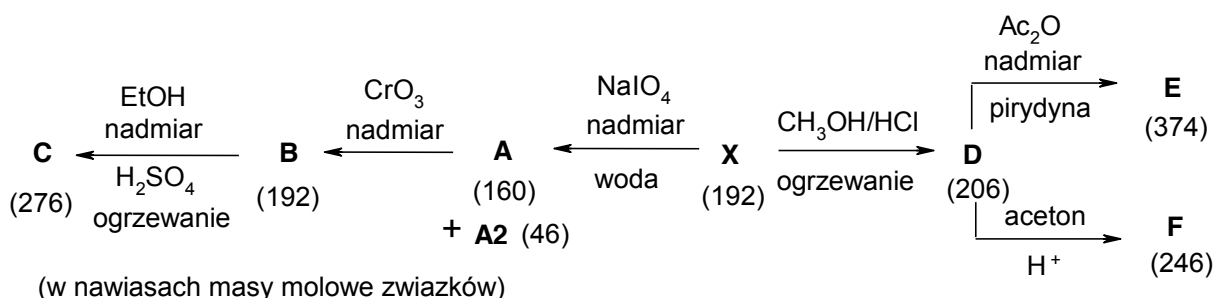
- e. (3 pkt.) Oblicz, jaka musi być minimalna objętość reaktora, aby w stanie równowagi układ nie zawierał  $\text{SrCO}_3$ .
- f. (2 pkt.) Jakie będą liczby moli związków strontu, jeśli stan równowagi opisany ilościami reagentów obliczonymi w punkcie **d** zostanie zaburzony poprzez usunięcie całej ilości węgla z reaktora i wprowadzenie do niego 0,01 mola  $\text{CO}_2$ ?

#### ZADANIE 4

##### *Analiza produktu naturalnego z kory chinowej*

Kora drzewa chinowego jest cennym surowcem, z którego izoluje się ważne produkty naturalne, jak np. chininę, powszechnie stosowaną w leczeniu malarii. Z kory chinowca uzyskano również pewien krystaliczny związek **X**, który rozpuszczono w wodzie. Roztwór ten ma odczyn kwaśny i skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego. Analiza elementarna wykazała, że związek **X** zawiera 43,75% mas. węgla, a jedynymi produktami jego spalania są  $\text{CO}_2$  i para wodna. Przy użyciu spektrometru mas ustalono, że masa molowa **X** wynosi 192 g/mol.

Związek **X** jest ciekawym prekursorem w syntezie organicznej, np. wykorzystywany jest w syntezie leku przeciwwirusowego (oseltamiwiru) stosowanego w leczeniu grypy. Związek **X** poddano działaniu szeregu odczynników, co obrazuje poniższy schemat. Dla wszystkich związków (**A-F**) określono masy molowe przy użyciu spektrometru mas, a ich wartości podano w nawiasach na schemacie. W reakcji **X** z nadmiarem  $\text{NaIO}_4^*$  otrzymano dwa produkty: achiralny związek **A** o masie molowej 160 g/mol oraz **A2** o masie 46 g/mol. Następnie w wyniku reakcji produktu **A** z nadmiarem  $\text{CrO}_3$  uzyskano produkt **B** o masie molowej 192 g/mol, który jest popularnym związkiem stosowanym np. w przemyśle spożywczym. W jego widmie  $^{13}\text{C}$  NMR widać cztery sygnały, a na widmie DEPT\*\* tylko jeden sygnał skierowany do dołu od linii bazowej. **B** reaguje z etanolem w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) tworząc produkt **C** o masie molowej 276 g/mol.



Związek **X** nie odbarwia wody bromowej, natomiast reaguje z metanolem zawierającym chlorowódor. Powstały produkt **D** ulega następnie reakcji z nadmiarem bezwodnika octowego w pirydynie prowadząc do **E** o masie molowej 374 g/mol. **D** reaguje również z acetonem w obecności katalitycznej ilości mocnego kwasu tworząc produkt **F**. Wiadomo, że **E** i **F** nie reagują z  $\text{NaIO}_4$ .

## Wskazówki:

\*Reakcja pentitolu ( $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) z nadmiarem  $\text{NaIO}_4$  w wodzie prowadzi do powstania kwasu mrówkowego oraz formaldehydu. Te same produkty uzyskano po zastosowaniu nadmiaru  $\text{H}_5\text{IO}_6$  zamiast  $\text{NaIO}_4$ .

\*\*Eksperyment DEPT 135 wykorzystywany jest do rejestracji widm  $^{13}\text{C}$  w celu określenia rzędowości atomów węgla. Na takim widmie widoczne są jedynie sygnały od atomów węgla, które związane są z atomami wodoru. Sygnały grup  $\text{CH}$  i  $\text{CH}_3$  skierowane są do góry od linii bazowej, natomiast w przypadku grup  $\text{CH}_2$  sygnały skierowane są do dołu.

## Polecenia:

- a. (1,5 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związku **X**.
- b. (2,5 pkt.) Ustal grupy funkcyjne zawierające atomy tlenu obecne w cząsteczce **X** oraz określ ich liczbę. Podaj, czy **X** jest związkiem łańcuchowym czy cyklicznym. Krótko uzasadnij odpowiedź.
- c. (1 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związku **A**.
- d. (1 pkt.) Ustal wzór sumaryczny związku **B**.
- e. (5 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **A2**, **B** i **C**.
- f. (2 pkt.) Podaj strukturę związku **X** bez uwzględniania stereochemii.
- g. (3 pkt.) Narysuj struktury związków **D**, **E** i **F** bez uwzględniania stereochemii.
- h. (2 pkt.) Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery związku **X**, które spełniają warunki zadania.
- i. (1 pkt.) Narysuj przykład stereoizomeru związku **X**, który nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego.
- j. (1pkt.) Podaj liczbę sygnałów, jaka będzie występowała w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR dowolnego stereoizomeru związku **X** przedstawionego w punkcie **h**. oraz związku podanego w punkcie **i**. Odpowiedź krótko uzasadnij.

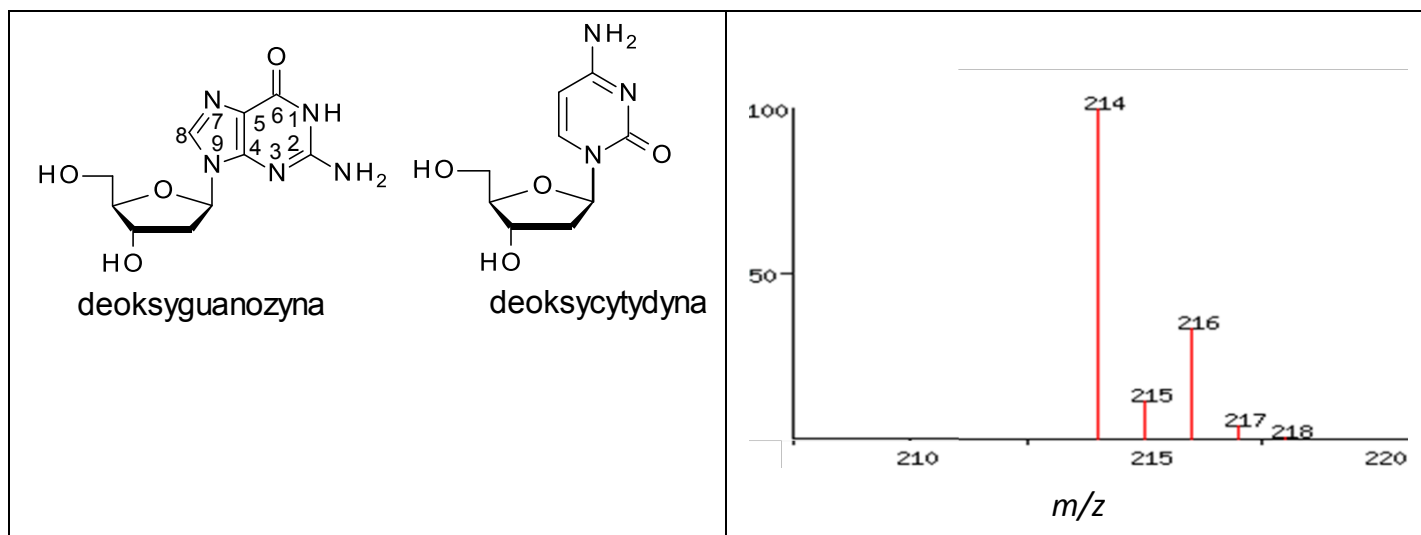
## ZADANIE 5

### *Acyklowir – nukleozydowy lek przeciwwirusowy*

Nukleozydy to związki naturalne będące połączeniem D-rybozy ze związkami heterocyklicznymi. Tak jak wiele innych związków naturalnych są one często inspiracją do projektowania i syntezy leków. Jednym ze związków inspirowanych budową i właściwościami nukleozydów jest acyklowir (zovirax), który jest popularnym lekiem przeciwwirusowym, stosowanym np. przeciwko opryszczce, wywołanej przez wirusa HSV1. Acyklowir jest analogiem deoksyguanozyny (Rys 1.) – podstawowego

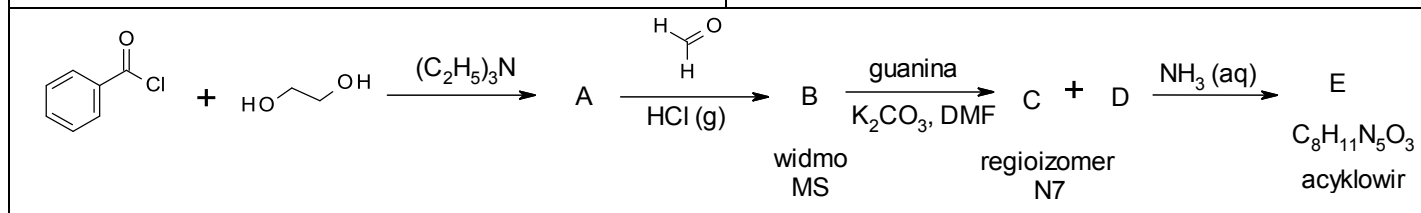
składnika DNA, który jako zasadę nukleinową posiada guaninę. Wywołuje on efekt terapeutyczny poprzez blokowanie podziału komórek zarażonych wirusem.

Synteza acyklowiru przedstawiona jest na Rys 2. W pierwszym etapie, glikol etylenowy reaguje z chlorkiem benzoilu, a powstający związek **A** z nadmiarem formaldehydu i chlorowodoru rozpuszczonymi w rozpuszczalniku organicznym, tworzy związek **B**. Dla związku **B** wykonano widmo masowe (Rys 3.) i następnie poddano go reakcji z guaniną. Produktami tej reakcji były dwa regioizomery: **C** (regioizomer N7) i **D**. Regioizomery rozdzielono chromatograficznie, a jeden z nich (związek **D**) w reakcji z wodnym roztworem amoniaku utworzył produkt końcowy **E** (acyklowir).

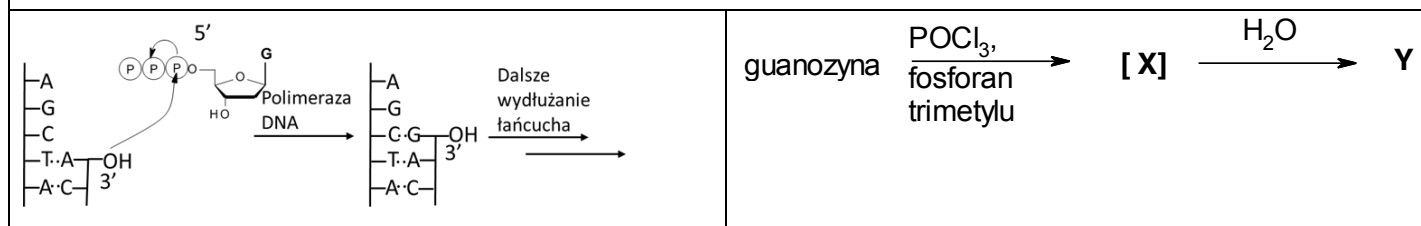


Rys 1. Struktura nukleozydów

Rys 3. Widmo MS związku **B** (jonizacja elektronami)



Rys 2. Synteza acyklowiru



Rys 4. Działanie polimerazy DNA

Rys 5. Fosforylacja Yoshikawy

Acyklowir jest prolekiem, który zanim spełni swoją terapeutyczną rolę, musi być wcześniej w komórce przekształcony w jego biologicznie aktywną formę. Pierwszy, kluczowy etap aktywacji obejmuje fosforylację nukleozydu przez wirusową kinazę tymidylanową, co prowadzi do monofosforanu acyklowiru. W wyniku fosforylacji znacznie zmienia się zdolność związku do przenikania przez błonę komórkową. Co ważne, komórki ludzkie również mają własną kinazę tymidylanową, jednak acyklowir nie jest dla niej substratem, co ma swoje istotne konsekwencje. W warunkach komórkowych monofosforan acyklowiru jest dalej fosforylowany enzymatycznie przez

kinazy komórkowe gospodarza do trifosforanu acyklowiru, a następnie wbudowywany jest do DNA przez polimerazę DNA. Synteza nowego łańcucha DNA następuje na matrycy, którą jest nić wiodąca DNA (Rys 4.). Trifosforan acyklowiru wbudowywany jest przez polimerazę DNA zamiast dGTP, gdy na matrycy wystąpi deoksycytydina (tworzy się para Watsona-Cricka GC.) Polimeraza DNA wbudowuje trifosforan acyklowiru do nowej nici DNA tworząc wiązanie fosfodiesterowe, co jednocześnie powoduje zahamowanie (terminację) procesu syntezy nici DNA.

Reakcję fosforylacji nukleozydów można przeprowadzić również metodami chemicznymi. Jedną z popularniejszych metod jest reakcja Yoshikawy, w której nukleozyd fosforylowany jest przy użyciu  $\text{POCl}_3$ , w fosforanie trimetylu, który jest rozpuszczalnikiem w tej reakcji. Otrzymany produkt **X** poddawany jest hydrolizie, w wyniku której powstaje występujący w naturze związek **Y**. Schemat fosforylacji guanozyny (składnik RNA) przedstawiono na Rys 5. Jest to reakcja regioselektywna, zachodzi tylko w jednej pozycji, na niezabezpieczonej guanozynie. Za regioselektywność procesu odpowiada tworzący się pomiędzy cząsteczką rozpuszczalnika a  $\text{POCl}_3$  czynnik fosforylujący, który jest wymagający przestrzennie.

### **Polecenia:**

- a.* (3 pkt.) Na wzorze deoksyguanozyny, wskaż deoksyrybozę, guaninę oraz wiązanie N-glikozydowe.
- b.* (5 pkt.) Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D** oraz **E**.
- c.* (1 pkt.) Jak nazywają się ważne biologicznie związki będące fosfoestrami nukleozydów?
- d.* (2 pkt.) Krótko wyjaśnij, dlaczego acyklowir nie jest toksyczny dla komórek zdrowych.
- e.* (1 pkt.) Narysuj wzór aktywnej formy leku powstającego z acyklowiru.
- f.* (2 pkt.) Podaj nazwę procesu komórkowego blokowanego przez acyklowir. Proces ten nie może dalej przebiegać ze względu na brak pewnej grupy funkcyjnej, w określonym miejscu acyklowiru. Podaj nazwę tej grupy i jej położenie.
- g.* (3 pkt.) Ile wiązań wodorowych w podwójnej helisie DNA, tworzy pomiędzy sobą para guanozyna i cytydina? Narysuj parę GC i zaznacz literami **a**: grupy będące akceptorami, oraz **d**: donorami w wiązaniach wodorowych (struktury deoksyguanozyny i deoksycytydyny przedstawiono na Rys. 1). Rysując parę GC nie musisz uwzględniać części cukrowych nukleozydów.
- h.* (3 pkt.) Narysuj produkt pośredni (**X**) oraz końcowy (**Y**) fosforylacji guanozyny metodą Yoshikawy. Uzasadnij, dlaczego spośród kilku możliwych produktów powstaje niemal wyłącznie tylko jeden.

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

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut**





## ETAP III

11.04.2015

### *Rozwiązania zadań teoretycznych*

#### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Obliczenia dla tego podpunktu można przeprowadzić dla wielu różnych punktów z wykresu. Żeby zminimalizować błąd rozważmy punkt, w którym znamy dokładną wartość pH, czyli punkt w którym dodano 40 ml titranta. Liczba moli titranta, które dodano w tym punkcie miareczkowania to  $n_t = 0,1 \cdot 0,04 = 0,004$  mola. Punkt równoważności dla miareczkowania został osiągnięty po dodaniu 30,00 ml titranta (odczytane z wykresu), co oznacza że po zobojętnieniu w roztworze pozostało 0,001 mola titranta. Całkowita objętość roztworu w tym punkcie to 55,00 ml, tak więc stężenie titranta wynosi:

$$c_t = 0,001/0,0550 = 0,018 \text{ mol/dm}^3.$$

Wartość pH w tym punkcie wynosi 12,26, co oznacza, że **tytrant jest mocną zasadą**, dla którego  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(c_t) = 1,74$ .

(Poprawnie wykonane obliczenia dla innego punktu z wykresu, które pokażą, że tytrant jest mocną zasadą, będą również maksymalnie punktowane)

b. **Analit jest słabym, dwuprotonowym kwasem.** Ulega reakcji z mocną zasadą, a na krzywej miareczkowania widoczne są dwa skoki. Jego początkowa objętość to 15,00 ml.

c. Obliczenia dla tego podpunktu można przeprowadzić dla wielu różnych punktów z wykresu. Żeby zminimalizować błąd, rozważmy najpierw punkt, w którym znamy dokładną wartość pH. W początkowym punkcie miareczkowania pH roztworu analitu wynosi 1,30 a jego stężenie  $0,10 \text{ mol/dm}^3$ .

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} = \frac{10^{-1,3 \cdot 2}}{0,10 - 10^{-1,3}} = 0,05 \quad \text{p}K_{a1} = 1,3$$

W pierwszym punkcie równoważności pH roztworu wynosi ok. 2,70 (odczytane z wykresu). Ponieważ analit jest słabym, dwuprotonowym kwasem w tym punkcie pH roztworu opisane będzie wzorem:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$$

$$\text{p}K_{a2} = 2 \cdot \text{pH} - \text{p}K_{a1} = 5,4 - 1,3 = 4,1;$$

$$K_{a2} = 8 \cdot 10^{-5}$$

(Poprawnie wykonane obliczenia dla innych punktów z wykresu, dzięki którym podane zostaną wartości  $pK_{a1}$  i  $pK_{a2}$ , będą również maksymalnie punktowane).

d. pH w punktach przecięcia są równe  $pK_{a1}$  oraz  $pK_{a2}$ .

Maksimum dla formy  $A^{2-}$  występuje dla  $pH > 7$ , jej ułamek molowy wynosi wtedy praktycznie 1.

Maksimum dla formy  $H_2A$  występuje przy  $pH = 0$ .

Maksimum dla formy  $HA^-$  występuje przy  $pH = 2,7$ .

Wzór na ułamek molowy formy  $H_2A$ :

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c} = \frac{[H_2A]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

Wzór na ułamek molowy form  $HA^-$ :

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c} = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}$$

Wzory na poszczególne stałe dysocjacji:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Podstawiając za  $[A^{2-}]$  i  $[HA^-]$  odpowiednio przekształcone wzory i upraszczając otrzymujemy:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

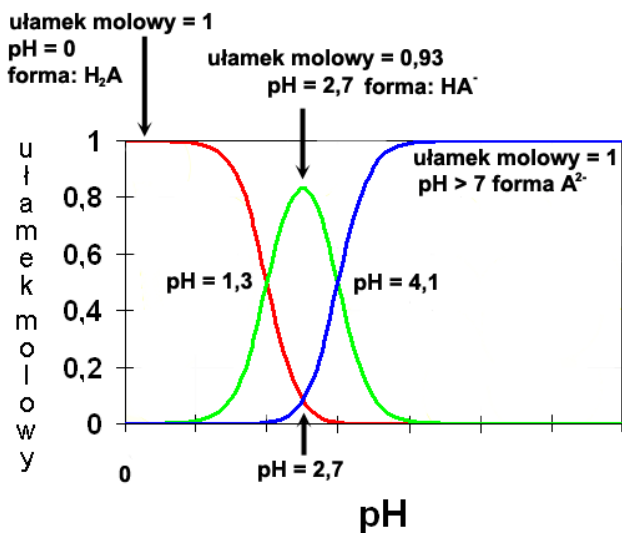
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Obliczamy  $\alpha_0$  dla  $pH = 0$ :

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{1^2}{1^2 + 10^{-1,3} + 10^{-1,3}10^{-4,1}} = 1$$

Obliczamy  $\alpha_1$  dla  $pH = 2,7$ :

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-1,3}10^{-2,7}}{10^{-2,7 \cdot 2} + 10^{-1,3}10^{-2,7} + 10^{-1,3}10^{-4,1}} = 0,93$$



e. Przed dodaniem titranta – roztwór słabego kwasu:

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA^-} - [H^+]} \quad [H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] - K_{a1} \cdot c_{HA} = 0$$

rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy:

$$[H^+] = 0,08 \text{ mol/dm}^3; \text{pH} = 1,1$$

- po dodaniu 7,50 ml titranta, **pH = pK<sub>a1</sub> = 1,3** (roztwór buforowy H<sub>2</sub>A/HA<sup>-</sup>)

- po dodaniu 15,00 ml titranta, **pH = (pK<sub>a1</sub> + pK<sub>a2</sub>)/2 = 2,7**

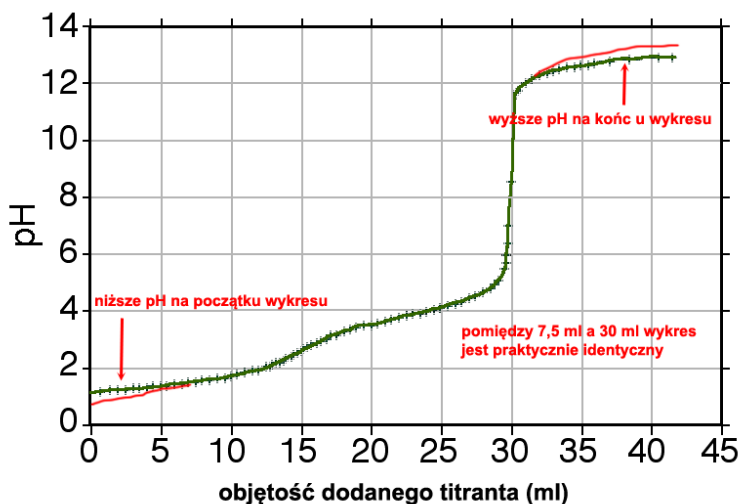
- po dodaniu 22,50 ml titranta, **pH = pK<sub>a2</sub> = 4,1** (roztwór buforowy HA<sup>-</sup>/A<sup>2-</sup>)

- po dodaniu 30,00 ml titranta roztwór zawiera słabą zasadę

$$[OH^-] = (K_{b2} \cdot c)^{1/2} = (10^{-9,9} \cdot 0,067)^{1/2} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3; \text{pOH} = 5,5; \text{pH} = 8,5$$

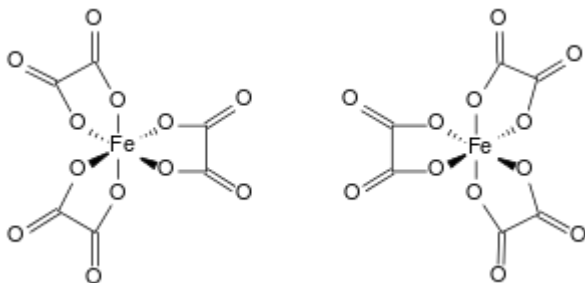
- po dodaniu 40,0 ml titranta roztwór zawiera mocną zasadę

$$[OH^-] = (n_z - n_k)/V = 2 \cdot 10^{-3}/0,055 = 0,036 \text{ mol/dm}^3; \text{pOH} = 1,4; \text{pH} = 12,6.$$

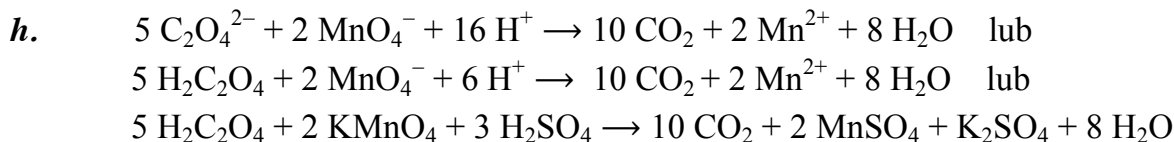


f. Analitem jest kwas szczawiowy (etanodiowy).

g. Jeden z dwóch izomerów tego związku, które przedstawione są poniżej:



Najbardziej trwały kompleks zostanie utworzony, gdy szczawian będzie w formie całkowicie zdysocjowanej (ponieważ mamy wtedy silne oddziaływanie pomiędzy formalnymi ładunkami ujemnymi anionu szczawianowego i dodatnimi kationu  $\text{Fe}^{3+}$  czyli w roztworze o odczynie zasadowym. Kompleks ma geometrię oktaedryczną.



### **Punktacja:**

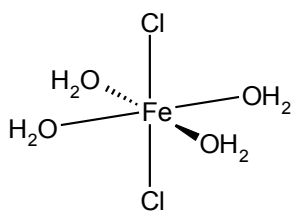
<b>a.</b> Za podanie rodzaju titranta Za podanie odpowiednich obliczeń	0,5 pkt. 0,5 pkt.
<b>b.</b> Za podanie rodzaju analitu i określenie protonowości Za podanie objętości analitu	0,5 pkt. 0,5 pkt.
<b>c.</b> Za obliczenie $\text{p}K_{a1}$ Za obliczenie $\text{p}K_{a2}$	2,5 pkt. 2,5 pkt.
<b>d.</b> Za podanie pH w punktach przecięcia Za podanie wartości pH w maksimum każdej formy Za podanie wartości maksymalnego ułamka molowego każdej formy Za przypisanie prawidłowych form analitu do wykresów Za narysowanie poprawnego wykresu	$3 \times 0,25 \text{ pkt.} = 0,75 \text{ pkt.}$ $3 \times 0,25 \text{ pkt.} = 0,75 \text{ pkt.}$ $3 \times 0,25 \text{ pkt.} = 0,75 \text{ pkt.}$ 0,25 pkt. 1,5 pkt.
<b>e.</b> Za obliczenie pH w każdym punkcie Za narysowanie poprawnego wykresu	$6 \times 0,5 \text{ pkt.} = 3 \text{ pkt.}$ 1 pkt.
<b>f.</b> Za podanie nazwy analitu	1 pkt.
<b>g.</b> Za narysowanie jednego z izomerów kompleksu Za podanie pH z uzasadnieniem Za podanie geometrii kompleksu	2 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt.
<b>h.</b> Za napisanie równania reakcji	1 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>20 pkt.</b>

### **ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**

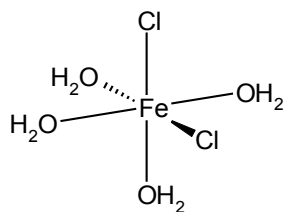
**a.** W reakcji żelaza z kwasem solnym powstaje chlorek żelaza(II). Zawartość żelaza w krystalicznym  $\text{FeCl}_2$  oraz obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych świadczy o tym, że w związku **A** występują również cząsteczki wody. Ich liczbę można oszacować na podstawie zawartości żelaza zakładając, że wzór związku ma postać  $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_x$ .

$$\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Cl}} + xM_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 28\%$$

Jako rozwiązanie otrzymujemy  $x = 4,04 \approx 4$ , czyli związek **A** ma wzór  $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ . Wynika stąd, że liczba koordynacyjna żelaza wynosi 6, co jest typową wartością dla kompleksów tego pierwiastka. Kompleks taki wykazuje izomerię geometryczną. Mogą tworzyć się izomery *trans* i *cis* zgodnie z poniższym rysunkiem:



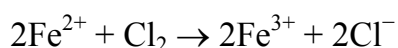
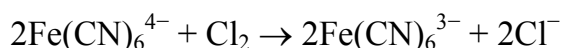
Izomer *trans*



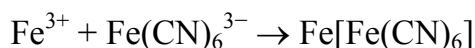
Izomer *cis*

**b.** Jony żelaza(II) w reakcji z jonami  $\text{CN}^-$  tworzą bardzo trwale aniony kompleksowe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  o budowie oktaedrycznej. Zgodnie z teorią pola krystalicznego stany walencyjne  $3d$  żelaza ulegają w nim rozszczepieniu na dwa podpoziomy:  $t_{2g}$  i  $e_g$ . Jony cyjankowe są ligandami silnie rozszczepiającymi, co prowadzi do konfiguracji  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ . Wszystkie elektrony są sparowane i wypadkowy spin jest równy 0. W efekcie jon  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  jest diamagnetyczny. Z kolei ligandy występujące w cząsteczce oktaedrycznego kompleksu  $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (jony chlorkowe i woda) są ligandami słabo rozszczepiającymi, stąd jon  $\text{Fe}^{2+}$  zawiera cztery 4 niesparowane elektrony o zgodnych spinach. Moment magnetyczny (uwarunkowany wyłącznie spinem) wynosi  $\sqrt{4(4+2)} \approx 4,9 \mu_B$  i związek **A** jest paramagnetykiem.

**c.** W wyniku reakcji z wodą chlorową w środowisku kwasowym chlor utlenia związku żelaza(II) do żelaza(III). Reakcje zachodzą zgodnie z równaniami:



Po zmieszaniu otrzymanych roztworów wytrąca się osad trudno rozpuszczalnego związku żelaza(III) o wzorze  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , analogicznie do znanych reakcji wytrącania błękitu pruskiego i błękitu Turnbulla, zgodnie z równaniem:



**d.** Względnie niska temperatura rozkładu związku **C** świadczy o tym, że związek występuje w postaci uwodnionej, a obserwowany ubytek masy jest związany z procesem usuwania wody krystalizacyjnej:

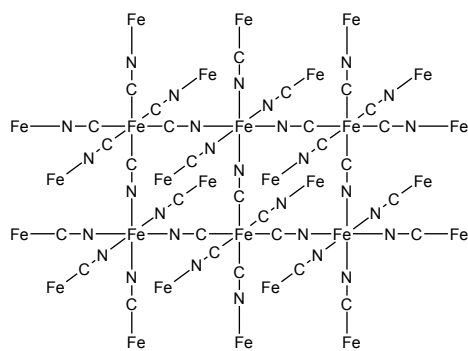
$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{xM_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + xM_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,212. \text{ Stąd wynika, że } x = 4,00.$$

Ostatecznie wzór związku **C** ma postać:  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**e.** Związek **C** zawiera jony  $\text{Fe}^{3+}$  o liczbie koordynacyjnej 6, czyli o oktaedrycznym otoczeniu ligandowym. Ponieważ różnią się one momentem magnetycznym muszą występować w dwóch możliwych formach, jako jony nisko- i wysokospinowe o konfiguracjach odpowiednio  $(t_{2g})^5(e_g)^0$  i

$(t_{2g})^3(e_g)^2$ . Liczba niesparowanych elektronów w niskospinowej konfiguracji wynosi 1 zaś w wysokospinowej 5. W konsekwencji jony żelaza będą miały momenty magnetyczne równe odpowiednio  $\sqrt{1(1+2)} \approx 1,7\mu_B$  i  $\sqrt{5(5+2)} \approx 5,9\mu_B$ .

f. Różnice w wartościach momentów magnetycznych jonów żelaza(III) w związku C wskazują na ich zróżnicowane otoczenie koordynacyjne. Jon żelaza o konfiguracji niskospinowej ( $Fe^{LS}$ ) otoczony jest przez 6 atomów węgla ligandów  $CN^-$ , a jon wysokospinowy ( $Fe^{HS}$ ) otoczony jest sześcioma atomami azotu. Powstaje w ten sposób regularna przestrzenna struktura, w której ligandy  $CN^-$  tworzą liniowe mostki łączące jony żelaza, podobna do struktury NaCl zawierającej jony  $Na^+$  i  $Cl^-$  o oktaedrycznym otoczeniu. Atomy  $Fe^{LS}$  i  $Fe^{HS}$  tworzą dwie, przesunięte względem siebie podsieci regularne płasko scentrowane (typu  $F$ ). Struktura związku jest analogiczna do struktury obserwowanej dla błękitu pruskiego i błękitu Turnbulla. Cząsteczki wody krystalizacyjnej zajmują pozycje w lukach w szkielecie utworzonym przez połączone mostkami cyjankowymi jony żelaza.



g. Odległości  $d_{hkl}$  pomiędzy płaszczyznami sieciowymi ( $h k l$ ) w kryształach należących do układu regularnego można wyznaczyć korzystając z tzw. równania kwadratowego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ gdzie } a \text{ oznacza parametr komórki elementarnej. Z drugiej strony kąt dyfrakcji}$$

$2\theta$  (pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą”) związany jest z odległością międzypłaszczyznową równaniem Wulfa-Braggów:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \text{ gdzie } \lambda \text{ oznacza długość fali. Uwzględniając te warunki występowania refleksów dla}$$

sieci typu  $F$  można wyznaczyć wskaźniki pierwszych czterech refleksów na dyfraktogramie: są to kolejno refleksy  $(1 1 1)$ ,  $(2 0 0)$ ,  $(2 2 0)$  i  $(3 1 1)$ . Wynika stąd, że dwa intensywne refleksy na dyfraktogramie proszkowym odpowiadają płaszczyznom  $(2 0 0)$  i  $(2 2 0)$ .

$$d_{200} = \frac{1,5406}{2 \sin(17,34/2)} = 5,110 \text{ \AA} \text{ oraz } d_{220} = \frac{1,5406}{2 \sin(24,62/2)} = 3,613 \text{ \AA}$$

Obliczone na tej podstawie wartości parametru  $a$  są zgodne i wynoszą odpowiednio:

$$a = 2 \cdot d_{200} = 10,22 \text{ \AA} \text{ i } a = \sqrt{8} \cdot d_{220} = 10,22 \text{ \AA}$$

Znając parametr  $a$  można wyznaczyć odległość pomiędzy sąsiednimi atomami  $Fe^{LS}$  i  $Fe^{HS}$ , która wynosi  $a/2 = 5,11 \text{ \AA}$ .

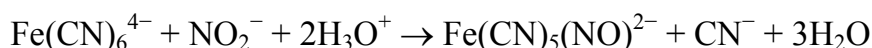
**h.** W jonie kompleksowym  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  stosunkowo łatwo można podstawić jedną z grup cyjankowych innymi ligandami z zachowaniem liczby koordynacyjnej 6. W wyniku reakcji zachodzącej w środowisku kwasowym z azotanem(III) sodu, następuje wymiana ligandów i powstaje anion pentacyjanonitrozyżelazianowy(II), popularnie zwany jonem nitroprusydkowym (anion **K**).

Wniosek ten jest zgodny z obliczonym stosunkiem molowym:

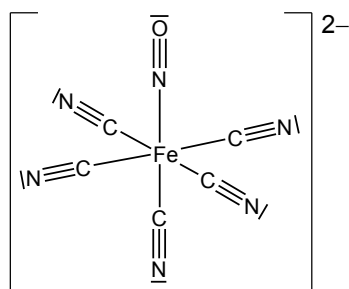
$$\text{Fe} : \text{C} : \text{N} = \frac{18,74}{M_{\text{Fe}}} : \frac{20,16}{M_{\text{C}}} : \frac{28,21}{M_{\text{N}}} = 1 : 5 : 6$$

oraz właściwościami związku podanymi w zadaniu. Ilości Fe, C i N odpowiadają zawartości tych pierwiastków w uwodnionej soli sodowej o wzorze  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Reakcja zachodzi więc zgodnie z równaniem:



**i.** Związek **D** jest diamagnetyczny, co dowodzi, że znajduje się w nim jon  $\text{Fe}^{2+}$  w konfiguracji niskospinowej. Ładunek anionu  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$  wskazuje, że występują w nim ligandy  $\text{NO}^+$ , izoelektronowe z ligandami  $\text{CN}^-$ . Wzór elektronowy anionu można przedstawić następująco:



### Punktacja:

<b>a.</b> Za podanie wzoru związku <b>A</b> i odpowiednie obliczenia	1 pkt.
Za narysowanie dwóch izomerów geometrycznych cząsteczek związku <b>A</b>	1 pkt.
<b>b.</b> Za obliczenie momentu magnetycznego cząsteczek związku <b>A</b>	1 pkt.
Za wyjaśnienie diamagnetycznych właściwości związku <b>B</b>	1 pkt.
<b>c.</b> Za podanie w formie jonowej równań reakcji związków <b>A</b> i <b>B</b> z wodą chlorową	1 pkt.
Za podanie w formie jonowej reakcji wytrącania związku <b>C</b>	1 pkt.
<b>d.</b> Za podanie wzoru związku <b>C</b> i odpowiednie obliczenia	1 pkt.
<b>e.</b> Za oszacowanie momentu magnetycznego jonów żelaza w związku <b>C</b>	2 pkt.
Za uzasadnienie odpowiedzi	1 pkt.
<b>f.</b> Za narysowanie modelu (szkielet) przestrzennej struktury krystalicznej związku <b>C</b>	2 pkt.
<b>g.</b> Za wyznaczenie parametru <i>a</i> komórki elementarnej związku <b>C</b>	2 pkt.
Za obliczenie odległości pomiędzy sąsiednimi jonami żelaza w strukturze krystalicznej	1 pkt.
<b>h.</b> Za podanie wzoru soli <b>D</b> wraz z odpowiednimi obliczeniami	2 pkt.
Za podanie w formie jonowej reakcji powstawania jonów <b>K</b>	1 pkt.
<b>i.</b> Za narysowanie wzoru elektronowego anionu kompleksowego <b>K</b>	2 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>20 pkt.</b>

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. 
$$K_1 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)$$

$$K_2 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)^{-1} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2$$

b. 
$$\Delta H^0 = -393,5 - 592,0 + 1220,1 = 234,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 218,8 + 55,4 - 97,0 = 177,2 \text{ Jmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^0(1153,1\text{K}) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 234600 - 1153,1 \cdot 177,2 = 30,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp(-\Delta G^0/RT) = 0,0424$$

c. Z warunku równowagi wynika, że  $p_{\text{CO}_2} = p^0 K_1 = 0,0424 \text{ bar} = 4240 \text{ Pa}$

Jeśli całkowite ciśnienie w stanie równowagi wynosi  $p = 23998 \text{ Pa}$ ,

to  $p_{\text{CO}} = p - p_{\text{CO}_2} = 23998 - 4240 = 19758 \text{ Pa}$

$$K_2 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)^{-1} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right)^2 = (100000/4240) \cdot (19758/100000)^2 = 0,921$$

d. 
$$n_{\text{CO}} = (p_{\text{CO}}V)/(RT) = (19758 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3})/(8,314 \cdot 1153,1) = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$n_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2}V)/(RT) = (4240 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3})/(8,314 \cdot 1153,1) = 6,64 \cdot 10^{-4} \text{ mola}$$

$$\Delta n_{\text{C}} = n_{\text{CO}}/2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol węgla ubyło}$$

tak więc pozostało  $n_{\text{C}}^0 - \Delta n_{\text{C}} = 8,33 \cdot 10^{-2} - 1,55 \cdot 10^{-3} = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mola węgla}$

$$n_{\text{C}} = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$$

Ilości związków strontu można obliczyć na podstawie liczby moli utworzonego  $\text{CO}_2$ .

W reaktorze jest  $6,64 \cdot 10^{-4} \text{ mola CO}_2$ , przy czym  $n_{\text{CO}}/2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mola CO}_2$  ubyło w reakcji (2).

Tak więc w reakcji (1) utworzyło się  $6,64 \cdot 10^{-4} + 1,55 \cdot 10^{-3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mola CO}_2$ .

$$n_{\text{SrO}} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$n_{\text{SrCO}_3} = 2,03 \cdot 10^{-2} - 2,21 \cdot 10^{-3} = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$$

e. Liczba moli  $\text{CO}_2$ , które powstałyby gdyby w układzie nie zachodziła reakcja (2), jest równa początkowej liczbie moli  $\text{SrCO}_3$ . W wyniku reakcji (2) część  $\text{CO}_2$  ulega przemianie w  $\text{CO}$  z tym, że z jednej cząsteczki  $\text{CO}_2$  powstają dwie cząsteczki  $\text{CO}$ . Na podstawie stechiometrii reakcji możemy więc zapisać, że w momencie kiedy cały  $\text{SrCO}_3$  ulegnie rozkładowi, musi być spełnione równanie:

$$n_{\text{SrCO}_3(0)} = n_{\text{CO}_2} + 0,5 \cdot n_{\text{CO}}$$

Liczbę moli  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{CO}$  można wyrazić za pomocą równania stanu gazu doskonałego, w związku z czym:

$$n_{\text{SrCO}_3(0)} = \frac{p_{\text{CO}_2}V}{RT} + \frac{0,5(p_{\text{CO}}V)}{RT} = \frac{V(p_{\text{CO}_2} + 0,5p_{\text{CO}})}{RT}$$



$$V = \frac{n_{\text{SrCO}_3(0)}RT}{p_{\text{CO}_2} + 0,5p_{\text{CO}}} = \frac{0,0203 \cdot 8,314 \cdot 1153,1}{4240 + 0,5 \cdot 19758} = 13,8$$

Podstawiając dane z wcześniejszych podpunktów otrzymujemy:  $V = 13,8 \text{ dm}^3$

f. Usunięcie węgla wyklucza przesuwanie równowagi reakcji (2) w prawo. Wprowadzenie  $\text{CO}_2$  powoduje wzrost ciśnienia cząstkowego tego reagenta w układzie i wymusza przesuwanie równowagi reakcji (1) w lewo, co powoduje jednocześnie obniżanie ciśnienia  $\text{CO}_2$ . Wartość równowagowa – 4240 Pa nie zostaje osiągnięta, gdyż w układzie jest za mało SrO w stosunku do  $\text{CO}_2$ . W stanie równowagi nie będzie w układzie SrO, natomiast odtworzy się wyjściowa ilość  $\text{SrCO}_3 = 0,0203$  mola.

Obliczenie może być także wykonane poprzez wyznaczenie wartości liczby postępu reakcji  $\zeta$  (patrz tabela poniżej). Z definicji  $n_i^r = n_i^0 + \nu_i \zeta$  ( $n_i^r$  – liczba moli reagenta w stanie równowagi,  $n_i^0$  – liczba moli reagenta w momencie początkowym,  $\nu_i$  – współczynnik stechiometryczny reagenta zgodnie z konwencją IUPAC ujemny dla substratów, dodatni dla produktów).

wzór	$n_i^0$	$n_i^r$
$\text{SrCO}_3$	0,01811	0,01811 - $\zeta$
SrO	0,00221	0,00221 + $\zeta$
$\text{CO}_2$	0,01066	0,01066 + $\zeta$

Wiedząc, że w stałej temperaturze ciśnienie równowagowe  $p_{\text{CO}_2}$  nie zmieni się, wartość  $\zeta$  można policzyć z równania stanu:

$$p_{\text{CO}_2} V = (0,00166 + \zeta)RT$$

$$\zeta = (4220 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}) / (8,314 \cdot 1153,1) - 0,01066 = -0,01 \text{ mola}$$

Po podstawieniu tej wartości  $\zeta$ , uzyskano ujemną (nierealną fizycznie) wartość liczby moli SrO. Liczba moli SrO determinuje przebieg reakcji. Stąd w stanie końcowym liczba moli SrO = 0, liczba moli  $\text{SrCO}_3 = 0,0203$ .

**Uwaga:** usunięcie węgla i wprowadzenie  $\text{CO}_2$  mogło spowodować przesunięcie równowagi reakcji (2) w lewo prowadząc do wytworzenia pewnej dodatkowej ilości  $\text{CO}_2$ . Nie ma to jednak wpływu na wynik, gdyż liczba moli SrO jest tu czynnikiem ograniczającym przebieg reakcji (1).

### **Punktacja:**

a. Za podanie poprawnego zapisu wyrażenia na $K$ dla każdej reakcji	2 × 1 pkt.=2pkt.
b. Za obliczenie kolejno $\Delta H^0$ , $\Delta S^0$ , $\Delta G^0$ , $K_1$	4 × 1 pkt.=4 pkt.
c. Za obliczenie ciśnienia $p_{\text{CO}}$	3 pkt.
Za obliczenie $K_2$	1 pkt.
d. Za obliczenie liczby moli każdego z reagentów	5 × 1 pkt.=5 pkt.
e. Za obliczenie objętości minimalnej	3 pkt.
f. Za obliczenie ilości każdego ze związków strontu	2 × 1 pkt.=2 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>20 pkt.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. Wzór sumaryczny **X**:  $C_7H_{12}O_6$

Liczba atomów węgla w **X**:  $(192 \text{ g/mol} \cdot 0,4375)/12 \text{ g/mol} = 7$ .

**X** zawiera jeszcze wodór i tlen, które razem stanowią 108 g/mol masy tego związku ( $192 \text{ g/mol} - 12 \text{ g/mol} \cdot 7$ ). Przy założeniu maksymalnej zawartości tlenu (sześć atomów) pozostaje jeszcze 12 atomów wodoru. W przypadku niższej zawartości tlenu uzyskujemy błędne rozwiązania z nadmierną zawartością wodoru.

b. Jedna grupa karboksylowa i cztery grupy hydroksylowe ( $C_6H_7(OH)_4CO_2H$ ) – ustalono na podstawie reakcji z udziałem **X**, **D** i **E** (reakcja z metanolem oraz bezwodnikiem octowym), ponadto odczyn **X** w wodzie wskazuje na obecność grupy karboksylowej.

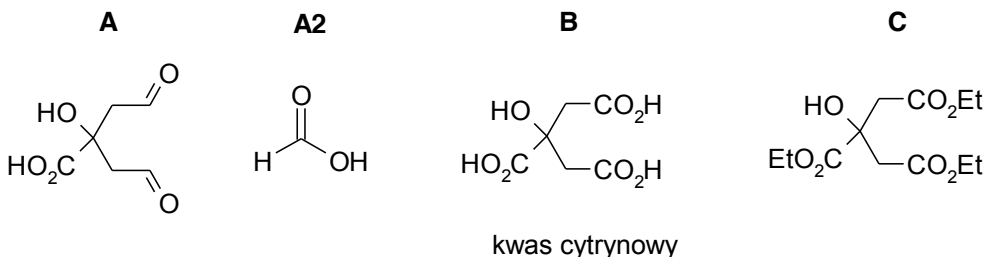
Reakcja, w której powstaje **F** sugeruje obecność fragmentu diolu wicynalnego.

**X** to związek cykliczny: zawiera pięć grup funkcyjnych oraz fragment  $C_6H_7$ ; brak wiązań  $C=C$  ponieważ nie odbarwia wody bromowej.

c. **A**:  $C_6H_8O_5$ , ubytek masy molowej (32 g/mol) sugeruje usunięcie fragmentu  $CH_4O$ . Ponadto w reakcji z  $NaIO_4$  powstaje kwas mrówkowy (**A2**, 46 g/mol).

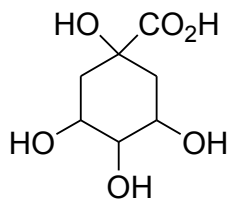
d. **B**:  $C_6H_8O_7$ , wzrost masy molowej w reakcji utleniania o 32 g/mol sugeruje wprowadzenie dwóch atomów tlenu, jedyna możliwość to utlenienie dwóch grup formylowych do karboksylowych.

e.

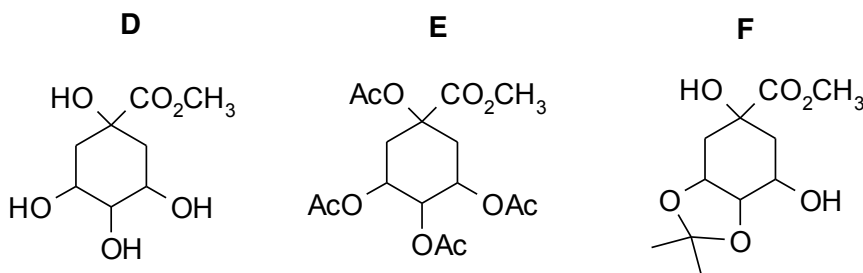


f. Związek **X**

(bez uwzględnienia stereochemii)

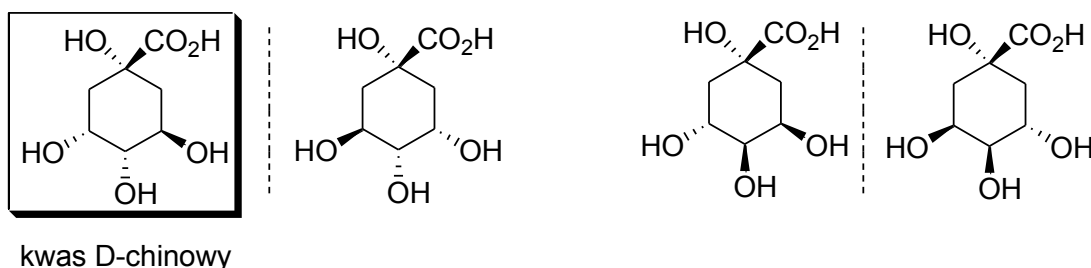


g.

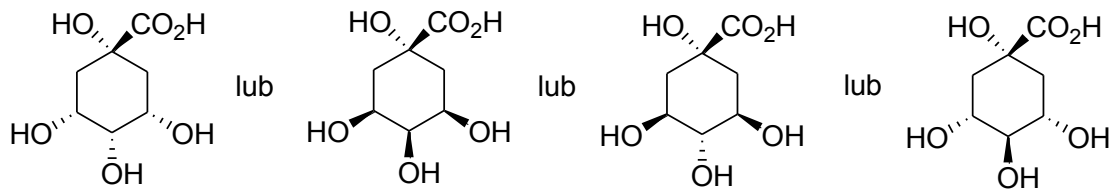


h. Warunki zadania spełniają cztery chiralne związki **X**. Z kory chinowej wyizolowano kwas

D-chinowy



i. Możliwe achiralne izomery **X** (mają płaszczyznę symetrii)



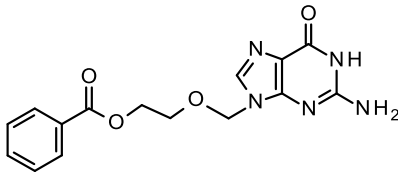
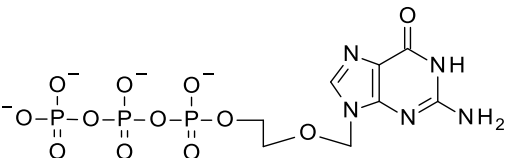
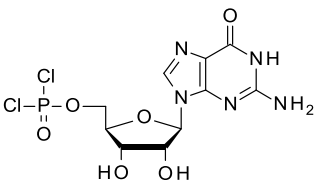
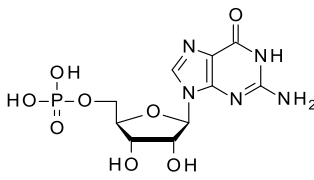
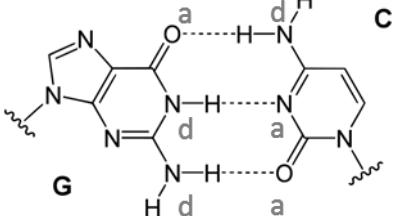
j. **X** chiralny (*h.*) – 7 sygnałów (wszystkie atomy węgla różnią się otoczeniem chemicznym)  
**X** achiralny (*i.*) – 5 sygnałów (równocenne grupy CH<sub>2</sub> i dwie grupy CHOH; mają to samo otoczenie chemiczne).

**Punktacja:**

a. Za poprawne ustalenie wzoru związku <b>X</b>	1,5 pkt.
b. Za ustalenie grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu obecnych w związku <b>X</b> oraz określenie ich liczby Za uzasadnienie czy <b>X</b> jest związkiem łańcuchowym czy cyklicznym	2 pkt. 0,5 pkt.
c. Za podanie wzoru sumarycznego związku <b>A</b>	1 pkt.
d. Za podanie wzoru sumarycznego związku <b>B</b>	1 pkt.
e. Za narysowanie struktury związku <b>A</b> Za narysowanie struktury związku <b>A2</b> Za narysowanie struktury związku <b>B</b> Za narysowanie struktury związku <b>C</b>	1,5 pkt. 0,5 pkt. 2 pkt. 1 pkt.
f. Za narysowanie struktury związku <b>X</b> bez uwzględniania stereochemii	2 pkt.
g. Za narysowanie struktury związków <b>D</b> , <b>E</b> i <b>F</b> bez uwzględniania stereochemii	3 × 1 pkt.=3 pkt.
h. Za poprawne narysowanie wszystkich możliwych stereoizomerów związku <b>X</b> , które spełniają warunki zadania	2 pkt.
i. Za narysowanie stereoizomeru związku <b>X</b> , który nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego	1 pkt.
j. Za podanie liczby sygnałów jaka będzie występowała w widmie <sup>13</sup> C NMR dowolnego związku <b>X</b> przedstawionego w punktach <i>h.</i> oraz <i>i.</i>	1 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>20 pkt.</b>

**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5**

a.		
b. związek <b>A</b>		
b. związek <b>B</b>	b. związek <b>C</b>	b. związek <b>E</b>

	<b>b. związek D</b>	
		
<b>c. nukleotydy</b>	<b>d.</b> Brak toksyczności wynika z faktu, że do aktywacji proleku dochodzi jedynie w komórkach zainfekowanych, gdyż tylko tam jest kinaza (wirusowa) zdolna do fosforylacji acyklowiru. Dodatkowo, po ufosforylowaniu silnie polarny związek nie jest już w stanie przeniknąć przez ścianę komórkową do zdrowych komórek i zostaje uwięziony w zainfekowanej komórce.	
<b>e.</b>		<b>f.</b> Replikacja DNA. Acyklowir nie posiada grupy 3' hydroksylowej niezbędnej do przyłączenia kolejnego nukleotydu.
<b>g.</b> W parze GC tworzą się 3 wiązania wodorowe.	<b>h. X</b>  <b>h. Y</b> 	
	W reakcji z reagentem fosforylującym wymagający przestrzennie jest addukt POCl <sub>3</sub> i fosforanu trimetylu. Powstaje niemal wyłącznie produkt 5' fosforylowany, gdyż w substracie grupa 5' jest to jedyna pierwszorzędowa grupa hydroksylowa, która jest mniej przestrzennie zabudowana niż inne grupy hydroksylowe (drugorzędowe grupy 2' i 3').	

### Punktacja:

<b>a.</b> Za wskazanie deoksyrybozy, guaniny oraz wiązania N-glikozydowego	3 × 1 pkt.=3 pkt.
<b>b.</b> Za narysowanie wzorów strukturalnych związków <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> oraz <b>E</b>	5 × 1 pkt.=5 pkt.
<b>c.</b> Za podanie nazwy związków będących fosfoestrami nukleozydów	1 pkt.
<b>d.</b> Za wyjaśnienie dlaczego acyklowir nie jest toksyczny dla zdrowych komórek	2 pkt.
<b>e.</b> Za narysowanie wzoru aktywnej formy leku	1 pkt.
<b>f.</b> Za podanie procesu Za podanie grupy funkcyjnej	1 pkt. 1 pkt.
<b>g.</b> Za podanie liczby wiązań wodorowych Za narysowanie pary GC i zaznaczenie grup	1 pkt. 2 pkt.
<b>h.</b> Za narysowanie wzorów: produktu pośredniego ( <b>X</b> ) oraz końcowego ( <b>Y</b> ) Za uzasadnienie	2 × 1 pkt.=2 pkt. 1 pkt.
<b>RAZEM</b>	<b>20 pkt.</b>