



ETAP II

30.01.2015

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Kwasy wieloprotonowe

Kwas cytrynowy (kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy) to trójprotonowy kwas organiczny o wzorze sumarycznym $C_6H_8O_7$. Wartości ujemnych logarytmów dziesiętnych ze stałych dysocjacji tego kwasu wynoszą odpowiednio: $pK_{a1} = 3,29$, $pK_{a2} = 4,71$, $pK_{a3} = 6,40$. Kwas ten jest używany jako regulator kwasowości i przeciwutleniacz w wielu produktach spożywczych. Kwas cytrynowy jest również istotnym produktem przejściowym w cyklu Krebsa, należącego do najważniejszych cykli biochemicznych w organizmach żywych. Jednym z etapów tego cyklu jest izomeryzacja kwasu cytrynowego do kwasu izocytrynowego (kwasu 1-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowego).

Polecenia:

- a.** (2 pkt.) Narysuj wzory strukturalne lub półstrukturalne kwasu cytrynowego i kwasu izocytrynowego (dla elektroobojętniej formy H_3A).
- b.** (4 pkt.) Wyprowadź wzór opisujący ułamek molowy α_3 całkowicie zdysocjowanej formy kwasu trójprotonowego (czyli ułamek molowy formy A^{3-}) jako funkcję stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ oraz jego stałych dysocjacji K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} .

Dla kwasu cytrynowego:

- c.** (3 pkt.) Podaj, dla jakiej wartości pH będą sobie równe stężenia następujących form:
- c1) H_3A oraz H_2A^-
 - c2) H_2A^- oraz HA^{2-}
 - c3) HA^{2-} oraz A^{3-}
- d.** (6 pkt.) Z dokładnością do 0,01 jednostki pH oblicz ułamki molowe wszystkich form kwasu:
- d1) dla wartości pH z punktu c1)
 - d2) dla wartości pH z punktu c2)
 - d3) dla wartości pH z punktu c3)

Wskazówka: wyprowadź wzory opisujące ułamki molowe różnych form kwasu jako funkcję stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ oraz jego stałych dysocjacji K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} oraz skorzystaj z informacji z punktu c. Przyjmij następujące oznaczenia: α_0 – ułamek molowy formy H_3A , α_1 – ułamek molowy formy H_2A^- , α_2 – ułamek molowy formy HA^{2-} .

- e. (3,5 pkt.) Naskicuj przybliżone przebiegi zależności ułamków molowych poszczególnych form tego kwasu od wartości pH (w zakresie od 0 do 14) i wykonaj następujące polecenia: (1) każdemu wykresowi jednoznacznie przypisz symbol formy (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} lub A^{3-}), której on dotyczy; (2) dla każdej formy oszacuj osiąganą przez nią maksymalną wartość ułamka molowego i podaj tę szacunkową wartość (np. mniejsza od 1, ale większa od 0,5; równa dokładnie 0,5 itp.); (3) wskaż na wykresie punkty przecięcia wykresów ułamków molowych dla form kwasu różniących się jednym protonem ($\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$, $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$, $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$). Podaj dla tych punktów wartości pH.
- f. (1,5 pkt.) Dla kwasu cytrynowego można również wyznaczyć wartość czwartej stałej dysocjacji. Ujemny logarytm z tej stałej dysocjacji kwasu cytrynowego wynosi $\text{p}K_{\text{a}4} = 14,4$. Narysuj wzór strukturalny lub półstrukturalny dla formy A^{4-} kwasu cytrynowego.

ZADANIE 2

Od chloru do jodu

W wyniku roztwarzania bromu w wodnym roztworze wodorotlenku potasu, w temperaturze około 60 °C, powstał bezbarwny roztwór zawierający sole potasowe **A** i **B**. Wykorzystując różnice w ich rozpuszczalności z roztworu wykrystalizowano czystą, bezwodną sól **A**. Natomiast z ługu pokryształizacyjnego, po zatężeniu wydzielono sól **B**, która jednak była zanieczyszczona niewielką ilością soli **A**. Stwierdzono, że związek **A** ogrzewany w temperaturze około 400 °C ulega rozkładowi termicznemu z wydzieleniem bezbarwnego gazu i ubytkiem masy wynoszącym 28,7%. Jedynym stałym produktem rozkładu jest związek **B**, który rozpuszcza się łatwo w wodzie, a jego roztwór po dodaniu wody chlorowej zabarwia się na kolor jasnobrunatny. Sól **B** tworzy kryształy regularne o typie strukturalnym NaCl. Ich gęstość wynosi $\rho_{\text{B}} = 2,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zanieczyszczoną sól **B** w ilości 2,008 g rozpuszczono w wodzie, dodano roztwór jodku potasu w nadmiarze i zakwaszono kwasem siarkowym(VI). Otrzymany ciemnobrunatny roztwór miareczkowano roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Gdy barwa roztworu zmieniła się na jasnożółtą, dodano roztwór skrobi, który spowodował zmianę zabarwienia na kolor niebieski. Miareczkowanie ostrożnie kontynuowano do zaniku niebieskiej barwy, zużywając sumarycznie $10,1 \text{ cm}^3$ titranta.

W warunkach bezwodnych, w reakcji stałego KI z nadmiarem bromu można otrzymać sól **C**. Związek ten jest termicznie nietrwały i podczas ogrzewania w temperaturze 200 °C ulega rozkładowi, któremu towarzyszy ubytek masy wynoszący około 63,5%_{mas.}. Jedynym stałym produktem tej reakcji jest sól **B**.

Polecenia:

- a. (2 pkt.) Zapisz równanie reakcji rozkładu termicznego soli **A** (zapis niejonowy). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- b. (2 pkt.) Napisz w formie jonowej równania połówkowe i równanie sumaryczne reakcji roztwarzania bromu w roztworze KOH.

- c. (2 pkt.) Naskicuj budowę przestrzenną anionu występującego w strukturze soli **A**. Odpowiedź uzasadnij.
- d. (1 pkt.) Podaj w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej po dodaniu wody chlorowej do roztworu soli **B**.
- e. (4 pkt.) Wskaż jony odpowiedzialne za ciemnobrunatne zabarwienie roztworu otrzymanego z tego preparatu po dodaniu nadmiaru KI i zakwaszeniu. Zapisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Oblicz zawartość procentową soli **A** w preparacie soli **B** wydzielonym z ługu pokryształizacyjnego.
- f. (4 pkt.) Naskicuj komórkę elementarną soli **B**. Oszacuj promień jonowy anionu wiedząc, że promień jonowy K^+ dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi $1,38 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).
- g. (3 pkt.) Ustal wzór związku **C** i napisz równanie reakcji w formie cząsteczkowej jego rozkładu. Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.
- h. (2 pkt.) Opisz budowę przestrzenną anionów występujących w soli **C**. Odpowiedź uzasadnij.

Uwaga: Wartości mas molowych wybranych pierwiastków znajdują się na końcu arkusza

ZADANIE 3

Wyznaczanie funkcji termodynamicznych reakcji heterofazowej poprzez pomiar ciśnienia w stanie równowagi

W naczyniu o stałej pojemności $V = 1,0 \text{ dm}^3$, w którym znajdowało się $0,01$ mola azotu (nie biorącego udziału w reakcji) umieszczono pewną ilość stałego NaHCO_3 , a następnie termostatowano układ w temperaturze $T_1 = 77,0 \text{ }^\circ\text{C}$ do osiągnięcia stanu równowagi reakcji, prowadzącej do utworzenia pewnej ilości stałego węglanu disodu oraz tlenku węgla(IV) i pary wodnej. Zmierzone ciśnienie równowagowe wynosiło $p_1 = 0,7375 \text{ bar}$. Następnie ogrzano układ do temperatury $T_2 = 127,0 \text{ }^\circ\text{C}$ i po osiągnięciu stanu równowagi zmierzono ponownie ciśnienie, które wynosiło $p_2 = 7,890 \text{ bar}$.

Ciśnienie standardowe $p^0 = 1 \text{ bar}$ ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Uwaga: objętość reagentów stałych można pominąć. Gazy należy traktować jak gazy doskonałe.

Polecenia:

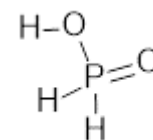
- a. (1 pkt.) Napisz równanie zachodzącej reakcji chemicznej dobierając współczynniki stechiometryczne w stosunku do dwóch moli substratu.
- b. (2 pkt.) Oblicz masę każdego z produktów reakcji w stanie równowagi w $T_1 = 77,0 \text{ }^\circ\text{C}$.
- c. (2 pkt.) Jaka musi być minimalna masa NaHCO_3 , aby w układzie mogła ustalić się wspomniana równowaga w temperaturze T_1 ?

- d.* (2 pkt.) Ile razy zwiększy się liczba moli powstałego CO_2 po zmianie temperatury z T_1 do T_2 ?
- e.* (2 pkt.) Napisz wyrażenie określające stałą równowagi K reakcji zachodzącej w reaktorze oraz jej postać bezwymiarową. Podaj zależność K od ułamków molowych. Przekształć otrzymane wyrażenie uwzględniając wartości ułamków molowych.
- f.* (2 pkt.) Oblicz wartość stałej równowagi w każdej z podanych temperatur T_1 oraz T_2 .
- g.* (2 pkt.) Oblicz wartości ΔG° w temperaturach T_1 oraz T_2 .
- h.* (2 pkt.) Wyznacz średnią wartość standardowej entalpii reakcji.
- i.* (1 pkt.) Skomentuj znak otrzymanej wartości ΔH° .
- j.* (1 pkt.) Na podstawie obliczonych stałych równowagi w punkcie *f.* oraz znaku ΔH° wykaż, czy otrzymane wyniki są zgodne z regułą przekory.
- k.* (3 pkt.) Oblicz liczbę moli poszczególnych produktów reakcji w temperaturze $T_3 = 100,0^\circ\text{C}$.

ZADANIE 4

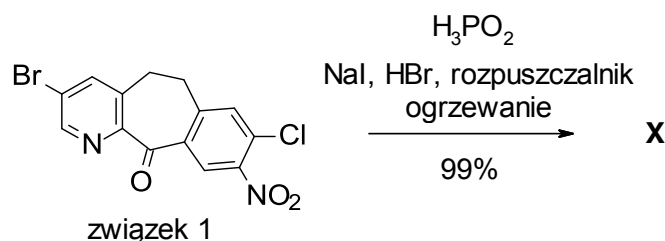
Kwas fosfinowy w syntezie organicznej

Kwas fosfinowy (lub kwas fosforowy(I), H_3PO_2) jest bezbarwnym związkiem o niskiej temperaturze topnienia ($26,5^\circ\text{C}$), handlowo dostępnym najczęściej w postaci 50% roztworu wodnego. H_3PO_2 jest silnym środkiem redukującym, nawet w roztworze wodnym, co odróżnia go od innych silnych reduktorów (np. LiAlH_4 , DIBAL-wodorek diizobutyloglinu), które zazwyczaj wymagają bezwodnych warunków reakcji. Poza zastosowaniem w redukcji soli diazoniowych, halogenopochodnych, alkoholi benzytowych i wielu innych klas związków organicznych, H_3PO_2 jest stosowany w przekształceniach wielu grup funkcyjnych, a także w syntezie związków fosforoorganicznych, w szczególności z wykorzystaniem katalizatorów metaloorganicznych.



Poniżej przedstawiono trzy przykładowe zastosowania kwasu fosfinowego w syntezie.

1. Właściwości redukujące H_3PO_2 wykorzystano w jednoetapowej syntezie potencjalnego leku przeciwnowotworowego **X**, której substratem jest związek 1:

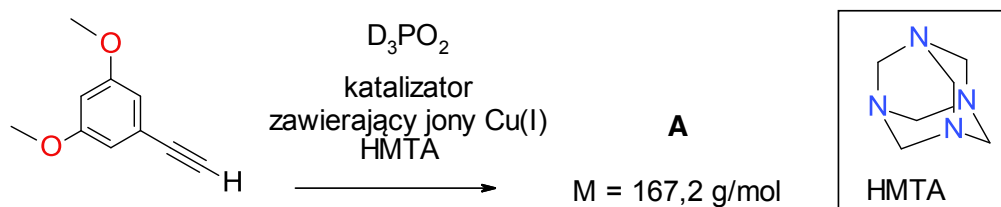


Analiza spaleniowa wykazała, że z jednego milimola związku **X** otrzymuje się $0,3136\text{ dm}^3\text{ CO}_2$ i $0,1344\text{ dm}^3\text{ H}_2\text{O}$ w przeliczeniu na warunki normalne. Widmo masowe oczyszczonego związku **X** zawiera sygnały kilku jonów molekularnych M^{++} (niefragmentacyjnych) o masach i względnych intensywnościach zestawionych w tabeli:

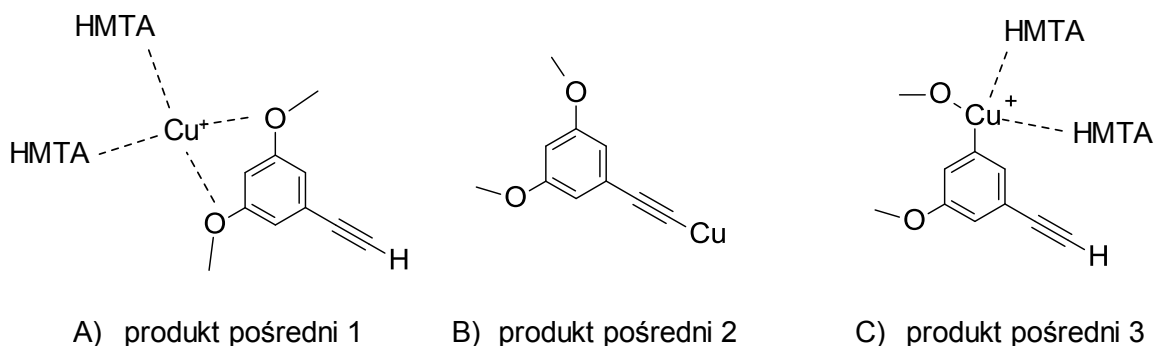
m/z	322,0	323,0	324,0	325,0	326,0	327,0	328,0
Względna intensywność w widmie	76,3%	12,2%	100%	15,9%	25,25%	3,9%	0,3%

Związek **X** reaguje z nadmiarem bezwodnika octowego tworząc związek **Y** jako wyłączny produkt. W reakcji 1,000 g związku **X** z nadmiarem bezwodnika octowego w pirydynie, w obecności katalizatora, otrzymano po oczyszczeniu 926,5 mg związku **Y**. Wydajność reakcji wynosiła 82%. Związki **X** i **Y** nie ulegają reakcji z CuO w podwyższonej temperaturze, ani reakcji z wodorem w obecności katalizatora niklowego.

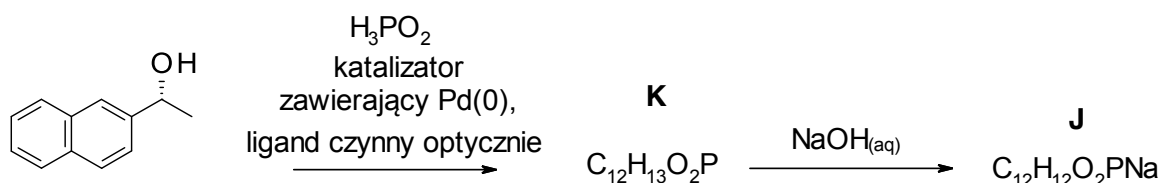
2. Całkowicie deuterowany odpowiednik H_3PO_2 (D_3PO_2) można wykorzystać do wydajnej syntezy związków znakowanych izotopowo. W syntezie związku **A**, przedstawionej na schemacie poniżej, niezbędnym katalizatorem reakcji są jony miedzi(I), stabilizowane obecnością odpowiedniego ligandu w mieszaninie reakcyjnej (heksametylenotetraaminy, HMTA).



Reakcja przebiega z utworzeniem kluczowego produktu pośredniego, którego uproszczoną strukturę przedstawia jeden z poniższych wzorów:



3. Kwas fosfinowy wykorzystano także do syntezy enancjomerycznie czystej pochodnej fosforoorganicznej **K**, która w reakcji z nadmiarem wodnego roztworu NaOH tworzy sól **J**. Wiadomo, że związki **K** i **J** są odporne na hydrolizę w warunkach kwaśnych i zasadowych. W widmie ^1H NMR związku **J** występuje sygnał grupy metylowej przy 1,51 ppm, który jest dubletem dubletów o stałych sprzężenia równych 16,3 Hz i 7,3 Hz.



Informacja dodatkowa: Jądro ^{31}P jest jądrem aktywnym w NMR i posiada spin równy $\frac{1}{2}$ a zatem zachowuje się w polu magnetycznym podobnie do jądra ^1H .

Polecenia:

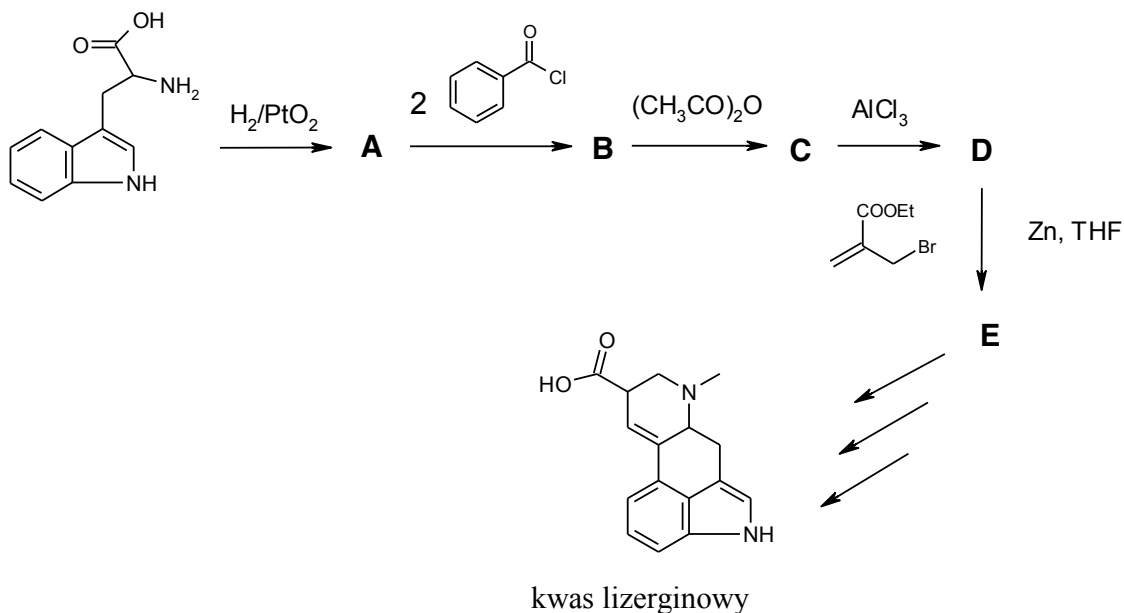
- a. (2 pkt.)* Oblicz, ile atomów węgla i wodoru zawiera cząsteczka związku **X**.
- b. (2 pkt.)* Na podstawie intensywności jonów molekularnych, oblicz masę molową związku **X**.
- c. (2 pkt.)* Oblicz, z iloma cząsteczkami bezwodnika octowego reaguje jedna cząsteczka związku **X**.
- d. (4 pkt.)* Narysuj wzory strukturalne związków **X** oraz **Y**
- e. (1 pkt.)* Wyjaśnij krótko, dlaczego w widmie masowym związku **X** występuje aż 7 sygnałów odpowiadających jonom molekularnym.
- f. (2 pkt.)* Narysuj wzór strukturalny produktu **A**.
- g. (2 pkt.)* Spośród zaproponowanych produktów pośrednich wybierz ten, który tłumaczy strukturę związku **A**.
- h. (3 pkt.)* Narysuj wzór strukturalny związków **K** oraz **J** nie uwzględniając ich stereochemii.
- i. (1 pkt.)* We wzorze strukturalnym produktu **K** zaznacz gwiazdką centrum stereogeniczne oraz podaj jego konfigurację absolutną, wiedząc, że reakcja przebiega z inwersją konfiguracji.
- j. (1 pkt.)* Wyjaśnij dlaczego w widmie ^1H NMR związku **J**, sygnał grupy metylowej występuje jako dublet dubletów.

ZADANIE 5

Aminokwasy w syntezie związków naturalnych

Aminokwasy są wykorzystywane jako substraty zarówno w syntezie chemicznej peptydów, jak i w syntezie innych związków naturalnych zawierających azot. Przykładem może być synteza alkaloidów ergotowych, w której substancją wyjściową jest tryptofan.

W pierwszym etapie syntezy, tryptofan poddano reakcji uwodornienia w obecności PtO_2 , uzyskując związek **A**. Następnie, w wyniku reakcji **A** z chlorkiem benzoilu otrzymano związek **B**, o masie cząsteczkowej 414 u, który następnie poddano działaniu bezwodnika octowego w podwyższonej temperaturze i uzyskano związek **C**. W wyniku reakcji związku **C** z AlCl_3 uzyskano keton **D**. Reakcja związku **D** z bromometyloakrylanem etylu w obecności cynku (reakcja Reformatskiego) prowadzi do powstania związku **E**, zawierającego ugrupowanie laktonowe. Dalsze przekształcenia związku **E** prowadzą do otrzymania alkaloidów ergotowych, m. in. kwasu lizerginowego.



Polecenia:

- a. (10 pkt.)* Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.
- b. (2 pkt.)* Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) izomerycznych ketonów, które powstawałyby zamiast związku **D**, gdyby w pierwszym etapie syntezy nie przeprowadzono redukcji tryptofanu.
- c. (3 pkt.)* Przedstaw metodę syntezy chlorku benzoilu wykorzystując benzen oraz inne potrzebne odczynniki.
- d. (1 pkt.)* Wyjaśnij, w jakim celu przeprowadzono reakcję związku **A** z chlorkiem benzoilu.
- e. Zaznacz we wzorze kwasu lizerginowego, zamieszczonym w karcie odpowiedzi:*
 - i) (1 pkt.)* fragment, który pochodzi z cząsteczki tryptofanu (pogrub wiązania);
 - ii) (1 pkt.)* centra stereogeniczne (zaznacz gwiazdką);
 - iii) (1 pkt.)* atom azotu o bardziej zasadowym charakterze czyli ten, który będzie łatwiej ulegał protonowaniu (obwiedź kółkiem);
- f. (1 pkt.)* Wskaż zakres, w którym mieści się wartość pH punktu izoelektrycznego tryptofanu:

I 2,0-3,5	II 5,0-6,5	III 7,5-9,0	IV 9,5-11,0
------------------	-------------------	--------------------	--------------------

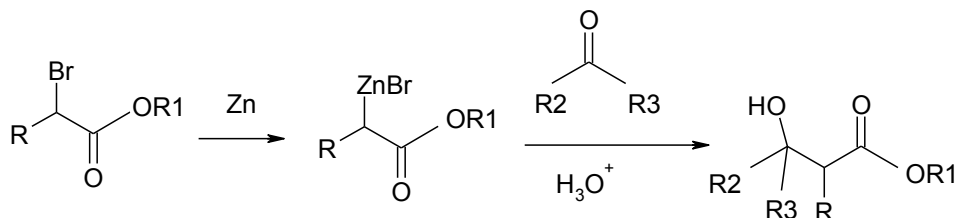
Wskazówki:

1. Związek **A** można zidentyfikować na podstawie porównania widm ^1H NMR.

Sygnały w widmie ^1H NMR tryptofanu (ppm)		Sygnały w widmie ^1H NMR związku A (ppm):	
3,1-3,3	2H	2,1-2,3	2H
4,4	1H	3,3	1H
6,9-7,3	5H	3,5	1H
		3,7-3,8	2H
		6,6-7,2	4H

Uwaga! W obu widmach, dla uproszczenia, pominięto sygnały pochodzące od protonów związanych z heteroatomami.

2. Reakcja Reformatskiego jest to reakcja estrów α -halogenokwasów z aldehydami i ketonami w obecności cynku, prowadząca do otrzymania estrów β -hydroksykwasów. Estrы niektórych β -halogenokwasów, np. bromometyloakrylan etylu, również mogą ulegać tej reakcji.



3. Lakton jest to cykliczny ester (zwykle pięcio- lub sześcioczłonowy) powstający w wyniku wewnątrzcząsteczkowej estryfikacji hydroksykwasów.

Informacje dodatkowe:

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Cl – 35,5 g/mol, Br – 79,9 g/mol, I – 127,0 g/mol, K – 39,1 g/mol, Na – 23,0 g/mol,

O – 16,0 g/mol, C – 12,0 g/mol, H – 1,0 g/mol, D – 2,0 g/mol, N – 14,0 g/mol, P – 31,0 g/mol

Naturalny skład izotopowy wybranych pierwiastków

Izotop	Procentowa zawartość
^{12}C	98,89
^{13}C	1,11
^1H	99,985
^2H	0,015
^{16}O	99,759
^{17}O	0,037
^{18}O	0,204

Izotop	Procentowa zawartość
^{14}N	99,63
^{15}N	0,37
^{31}P	100
^{35}Cl	75,53
^{37}Cl	24,47
^{79}Br	50,6
^{81}Br	49,4
^{127}I	100

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



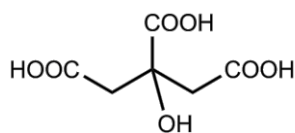
ETAP II

30.01.2015

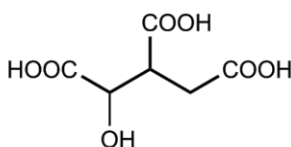
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. Wzory półstrukturalne



kwas cytrynowy



kwas izocytrynowy

b. Wzór na ułamek molowy formy A^{3-} :

$$\alpha_3 = \frac{[A^{3-}]}{c} = \frac{[A^{3-}]}{[A^{3-}] + [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [H_3A]}$$

Wzory na poszczególne stałe dysocjacji:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

Podstawiając za $[A^{3-}]$, $[HA^{2-}]$ i $[H_2A^-]$ odpowiednio przekształcone wzory i upraszczając otrzymujemy:

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

c. Wartości

- 1) Stężenia form H_3A oraz H_2A^- będą jednakowe dla pH równego $pK_{a1} = 3,29$.
- 2) Stężenia form H_2A^- oraz HA^{2-} będą jednakowe dla pH równego $pK_{a2} = 4,71$.
- 3) Stężenia form HA^{2-} oraz A^{3-} będą jednakowe dla pH równego $pK_{a3} = 6,40$.

d. Wzór na ułamek molowy formy A^{3-} został wyprowadzony w punkcie **b.**:

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Analogicznie do wyprowadzenia wzoru na α_1 w punkcie **b.** możemy wyprowadzić wzór na ułamki molowe pozostałych form kwasu:

$$\alpha_2 = \frac{[HA^{2-}]}{c} = \frac{K_{a1}K_{a2}[H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2A^-]}{c} = \frac{K_{a1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3A]}{c} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Podstawiając odpowiednie wartości $[H^+]$ dla danego pH możemy obliczyć wartości tych ułamków molowych.

1) Dla pH = 3,29, $[H^+] = 10^{-3,29}$. Podstawiając do wzorów na α_3 oraz α_2 otrzymujemy:

$$\alpha_3 = 0,00$$

$$\alpha_2 = 0,02$$

Zauważając, że:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

oraz, że $\alpha_1 = \alpha_0$, otrzymujemy:

$$\alpha_1 = 0,49$$

$$\alpha_0 = 0,49$$

2) Dla pH = 4,71, $[H^+] = 10^{-4,71}$. Podstawiając do wzorów na α_3 oraz α_2 otrzymujemy:

$$\alpha_3 = \frac{10^{-3,29} \times 10^{-4,71} \times 10^{-6,40}}{10^{-4,71 \times 3} + 10^{-3,29} \times 10^{-4,71 \times 2} + 10^{-3,29} \times 10^{-4,71} \times 10^{-4,71} + 10^{-3,29} \times 10^{-4,71} \times 10^{-6,40}}$$

$$\alpha_3 = 0,01$$

$$\alpha_0 = 0,02$$

Zauważając, że:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

oraz, że $\alpha_2 = \alpha_1$, otrzymujemy:

$$\alpha_2 = 0,485 \cong 0,49$$

$$\alpha_1 = 0,485 \cong 0,49$$

3) Dla pH = 6,40, $[H^+] = 10^{-6,40}$. Podstawiając do wzorów na α_1 oraz α_0 otrzymujemy:

$$\alpha_1 = 0,01$$

$$\alpha_0 = 0,00$$

Zauważając, że:

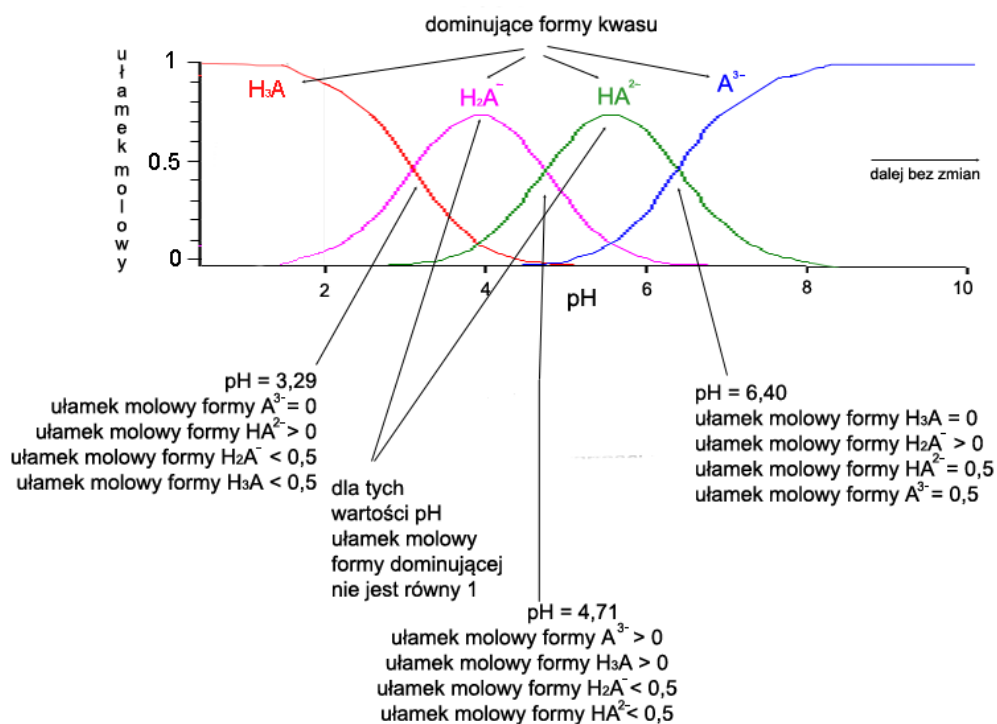
$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

Oraz, że $\alpha_3 = \alpha_2$, otrzymujemy:

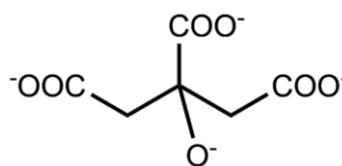
$$\alpha_3 = 0,495 \cong 0,50$$

$$\alpha_2 = 0,495 \cong 0,50$$

e. Szkic wykresu:



f. Forma A^{4-} kwasu cytrynowego:



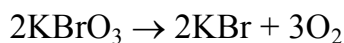
Punktacja:

a. Za narysowanie struktury kwasu cytrynowego.	1 pkt.
Za narysowanie struktury kwasu izocytrynowego.	1 pkt.
b. Za wyprowadzenie wzoru na ułamek molowy.	4 pkt.
c. Za podanie pH do punktu c1.	1 pkt.
Za podanie pH do punktu c2.	1 pkt.
Za podanie pH do punktu c3.	1 pkt.
d. Za podanie wartości czterech ułamków molowych do punktu d1.	4 × 0,5 pkt.=2 pkt.
Za podanie wartości czterech ułamków molowych do punktu d2.	4 × 0,5 pkt.=2 pkt.
Za podanie wartości czterech ułamków molowych do punktu d3.	4 × 0,5 pkt.=2 pkt.

e. Za prawidłowe podanie wartości pH w punktach przecięcia. Za prawidłowe naszkicowanie wartości ułamków molowych (mniejszych od 1) dla maksimów formy H_2A^- oraz HA^{2-} . Za prawidłowe przypisanie form kwasu do wykresów. Za prawidłowe naszkicowanie dla pH = 3,29 prawidłowych wartości ułamków molowych wszystkich 4 form (jak w punkcie d1). Za prawidłowe naszkicowanie dla pH = 4,71 prawidłowych wartości ułamków molowych wszystkich 4 form (jak w punkcie d1). Za prawidłowe naszkicowanie dla pH = 6,40 prawidłowych wartości ułamków molowych wszystkich 4 form (jak w punkcie d1).	$2 \times 0,25 \text{ pkt.} = 0,5 \text{ pkt.}$ $2 \times 0,25 \text{ pkt.} = 0,5 \text{ pkt.}$ $4 \times 0,25 \text{ pkt.} = 1 \text{ pkt.}$ 0,5 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt.
f. Z narysowanie struktury formy A^{4-} .	1,5pkt.
RAZEM	20 pkt.

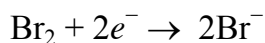
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. W wyniku roztwarzania Br_2 w roztworze KOH zachodzi reakcja dysproporcjonowania redoks. Brom spełnia w niej zarówno rolę utleniacza jak i reduktora. Reakcja taka jest również charakterystyczna dla chloru i jodu. W podanych warunkach brom utlenia się do bromianu(V) i redukuje do bromku. Na podstawie właściwości soli **B** opisanych w zadaniu (reakcja z wodą chlorową, struktura typu NaCl) można stwierdzić, że solą tą jest bromek potasu, KBr . Drugim produktem reakcji jest bromian(V) potasu (sól **A**), który ma silne właściwości utleniające. Sól **A** ulega rozkładowi na KBr (sól **B**) i tlen zgodnie z równaniem:

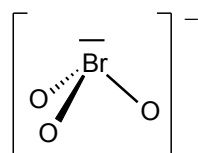


Ubytek masy dla tej reakcji wynosi: $\frac{3M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{KBrO}_3}} \cdot 100\% = \frac{3 \cdot 32,0}{2 \cdot 167,0} = 28,7\%$ i jest zgodny z podanym w treści zadania.

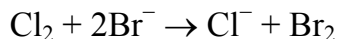
- b. Równania połówkowe reakcji roztwarzania bromu mają postać:



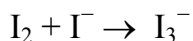
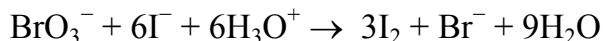
- c. Anion bromianowy(V) ma formę piramidy o podstawie trójkąta, wywodzącej się z czworościanu foremego, w którym jeden z wierzchołków zajęty jest przez wolną parę elektronów walencyjnych bromu (hybrydyzacja sp^3):



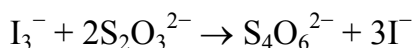
d. Chlor cząsteczkowy zawarty w wodzie chlorowej jest silniejszym utleniaczem od bromu. Z roztworów bromków wypiera brom, który nadaje roztworowi brunatne zabarwienie:



e. W środowisku kwaśnym bromian(V) wykazuje silne właściwości utleniające. Utlenia jony jodkowe do jodu. Wydzielony jod jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie (około 0,03 g na 100 g wody). Jednak w obecności nadmiaru jonów jodkowych rozpuszczalność wzrasta, gdyż tworzą się jony trijodkowe I_3^- , które nadają roztworowi ciemnobrunatną barwę.



W trakcie miareczkowania zachodzi reakcja, w której aniony tiosiarczanowe utleniają się redukując jod, a dokładniej jony I_3^- do bezbarwnych jonów jodkowych:



Uwzględniając stechiometrię powyższych reakcji można obliczyć masę KBrO_3 (soli A) zawartej w badanej próbce:

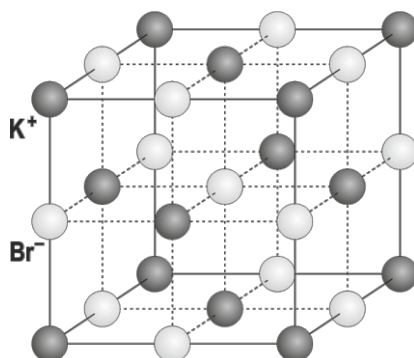
$$m_{\text{KBrO}_3} = \frac{1}{6} M_{\text{KBrO}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$$

$$= \frac{1}{6} \times 167,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,0101 \text{ dm}^3 \times 0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0,0281 \text{ g}$$

Zawartość KBrO_3 w zanieczyszczonym KBr wynosi (w procentach masowych):

$$\frac{m_{\text{KBrO}_3}}{m} 100\% = \frac{0,0281}{2,008} \cdot 100\% = 1,40\%$$

f. Bromek potasu tworzy kryształy jonowe izotypowe z NaCl, w których aniony i kationy mają liczbę koordynacyjną 6. Kryształy należą do układu regularnego, czyli komórka elementarna ma kształt sześcianu. Jony jednego rodzaju (np. K^+) znajdują się w wierzchołkach komórki elementarnej i na środkach ścian, zaś ich przeciwjony zajmują pozycje na środkach krawędzi i w środku komórki. Na jedną komórkę elementarną przypadają 4 kationy potasu i 4 aniony bromkowe.



Objętość komórki elementarnej V i długość krawędzi (parametr a) można oszacować na podstawie podanej gęstości kryształu KBr:

$$\rho_{\text{KBr}} = \frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{V \cdot N_A} = \frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{a^3 \cdot N_A}, \quad \text{stąd } a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M_{\text{KBr}}}{\rho_{\text{KBr}} \cdot N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 119,0}{2,75 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 6,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,60 \text{ \AA}$$

Ponieważ suma promieni jonowych K^+ i Br^- jest równa $a/2$, to promień jonowy Br^- wynosi:

$$r_{\text{Br}^-} = \frac{a}{2} - r_{\text{K}^+} = \frac{6,60 \text{ \AA}}{2} - 1,38 \text{ \AA} = 1,92 \text{ \AA}$$

- g.** Uwzględniając utleniające właściwości bromu można przewidzieć, że w wyniku reakcji jodku potasu z bromem nastąpi przyłączenie bromu i powstanie sól zawierająca jony wielohalogenkowe o ogólnym wzorze KIBr_x . Aby określić jej stechiometrię należy dokonać obliczeń na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas rozkładu termicznego. Liczbę x we wzorze soli można obliczyć z równania:

$$\frac{M_{\text{KBr}}}{M_{\text{KI}} + xM_{\text{Br}}} = 1 - 0,635 = 0,365. \quad \text{Stąd } x = \frac{M_{\text{KBr}}}{0,365 \cdot M_{\text{Br}}} - \frac{M_{\text{KI}}}{M_{\text{Br}}} = \frac{119,0}{0,365 \cdot 79,9} - \frac{166,1}{79,9} \approx 2,00$$

Sól **C** ma więc wzór KIBr_2 . Rozkład zachodzi wg równania: $\text{KIBr}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{IBr}$

lub: $2\text{KIBr}_2 \rightarrow 2\text{KBr} + \text{I}_2 + \text{Br}_2$

- h.** Ze względu na różnicę elektroujemności bromu i jodu, centrum koordynacji w anionie IBr_2^- stanowi jod na stopniu utlenienia I. Oznacza to, że w jego otoczeniu znajdują się trzy wolne pary elektronowe oraz dwie pary elektronów wiązań z ligandami bromkowymi. Na podstawie modelu VSEPR można przewidzieć, iż budowa przestrzenna tych jonów będzie liniowa. Wywodzi się ona bowiem z geometrii bipiramidy trygonalnej, w której wolne pary elektronowe zlokalizowane są w narożach podstawy bipiramidy (płaszczyzna ekwatorialna), natomiast ligandy znajdują się w wierzchołkach bipiramidy (pozycje aksjalne), a kąt pomiędzy wiązaniami I-Br wynosi 180° .

Punktacja:

a. Za napisanie równania reakcji rozkładu termicznego soli A . Za podanie odpowiednich obliczeń.	1 pkt. 1 pkt.
b. Za napisanie równań połówkowych i równania sumarycznego reakcji roztwarzania bromu.	2 pkt.
c. Za opis budowy przestrzennej anionu i uzasadnienie.	2 pkt.
d. Za napisanie równania reakcji chloru z roztworem soli B .	1 pkt.
e. Za obliczenie zawartości soli A w preparacie. Za podanie wzoru jonów odpowiedzialnych za ciemnobrunatną barwę roztworu. Za równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania.	2 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
f. Za szkic komórki elementarnej soli B . Za obliczenie promienia jonowego anionów soli B .	2 pkt. 2 pkt.

g. Za wyznaczenie wzoru związku C i odpowiednie obliczenia. Za napisanie równania reakcji rozkładu.	2 pkt. 1 pkt.
h. Za opis budowy anionów występujących w soli C wraz z uzasadnieniem.	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3



b. Ciśnienie cząstkowe azotu w temperaturze T_1 : $p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT_1}{V} = 0,2911 \text{ bar}$.

Ciśnienie cząstkowe produktów gazowych: $p_{\text{g1}} = p_1 - p_{\text{N}_2} = 0,7375 - 0,2911 = 0,4464 \text{ bar}$.

Łączna liczba moli gazowych produktów w stanie równowagi:

$$n = (p_{\text{g1}}V)/RT_1 = (0,4464 \times 10^5 \times 0,001)/(8,314 \times 350,2) = 0,0153 \text{ mola}$$

$$n \text{ CO}_2 = n \text{ H}_2\text{O} = n \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0153/2 = 0,0076 \text{ mola}$$

$$m \text{ CO}_2 = 0,0076 \text{ mol} \times 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,33 \text{ g}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = 0,0076 \text{ mol} \times 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,14 \text{ g}$$

$$m \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0076 \text{ mol} \times 106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,81 \text{ g}$$

c. Minimalna masa substratu wynika z warunku, że w stanie równowagi muszą współistnieć wszystkie reagenty. Z racji tego, że utworzyło się po 0,0076 mola każdego z produktów, liczba moli wodorowęglanu wprowadzonego do układu musi wynosić przynajmniej $2 \times 0,0076 \text{ mola}$, czyli $84 \text{ g/mol} \times 0,0152 \text{ mola} = 1,28 \text{ g}$.

d. (2 pkt.) Ciśnienie cząstkowe azotu w temperaturze T_2 : $p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT_2}{V} = 0,3327 \text{ bar}$. Ciśnienie cząstkowe produktów gazowych: $p_{\text{g2}} = p_2 - p_{\text{N}_2} = 7,890 - 0,3327 = 7,557 \text{ bar}$. Porównując liczby moli gazowych produktów w stanie równowagi w obu temperaturach: $n_1 = (p_{\text{g1}}V)/RT_1$ oraz $n_2 = (p_{\text{g2}}V)/RT_2$, otrzymujemy $n_2/n_1 = 14,8$. Ilość powstałego CO_2 zwiększyła się 14,8 razy.

e. Dla reakcji z udziałem fazy gazowej oraz faz skondensowanych, które w założeniu są fazami jednoskładnikowymi można wyrazić bezwymiarową stałą równowagi K (zależną tylko od temperatury) uwzględniając wyłącznie składniki fazy gazowej. W wyrażeniu określającym K występują ciśnienia cząstkowe (p_i) reagentów gazowych (przy założeniu, że faza gazowa stanowi gaz doskonały), przy czym $p^0 = 1 \text{ bar}$. Tak więc otrzymujemy:

$$K = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{postać bezwymiarowa} \quad K = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}\right)$$

Wiedząc, że p_{CO_2} i $p_{\text{H}_2\text{O}}$ są ciśnieniami cząstkowymi powiązаныmi z całkowitym ciśnieniem równowagowym (p_g) możemy zapisać: $p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot p_g$ oraz $p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_g$.

$$K = \left(x_{\text{CO}_2} \cdot \frac{p_g}{p^0} \right) \left(x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{p_g}{p^0} \right)$$

Z uwagi na to, że na początku w reaktorze obecny jest tylko substrat i gaz obojętny, niezależnie od stopnia zaawansowania reakcji musi być spełniony warunek $x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$. Tak więc **ostatecznie otrzymujemy**:

$$K = \left(\frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p_g}{p^0} \right)^2$$

f. Dla $T_1 = 77,0 + 273,15 = 350,2 \text{ K}$: $p_{g1} = 0,4464 \text{ bar}$

$$K_1 = 0,25 \times (0,4464)^2 = 0,0498$$

Dla $T_2 = 127,0 + 273,15 = 400,2 \text{ K}$: $p_{g2} = 7,557 \text{ bar}$

$$K_2 = 0,25 \times (7,557)^2 = 14,277$$

g. $\Delta G^\circ(350,2 \text{ K}) = -8,314 \times 350,2 \times \ln 0,0498 = 8733,9 \text{ J/mol}$

$$\Delta G^\circ(400,2 \text{ K}) = -8,314 \times 400,2 \times \ln 14,277 = -8846,0 \text{ J/mol}$$

h. Szukaną wartość $\Delta H^\circ_{\text{sr}}$ można obliczyć z układu równań:

$$\Delta G^\circ(T_1) = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - T_1 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$\Delta G^\circ(T_2) = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - T_2 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$8733,9 = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - 350,2 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$-8846,0 = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - 400,2 \Delta S^\circ_{\text{sr}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sr}} = 131,9 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\circ_{\text{sr}} = 351,6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

i. $\Delta H^\circ > 0$ oznacza reakcję endotermiczną (układ w czasie reakcji pobiera ciepło z otoczenia).

j. Wzrost temperatury (wywołany dostarczeniem ciepła do układu) wpływa na zwiększenie wartości K , co powoduje przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia produktów (w prawo). Jest to charakterystyczne dla reakcji endotermicznej. Jej przebieg wiąże się z pochłonięciem części ciepła dostarczonego do układu. W rezultacie wzrost temperatury będzie mniejszy, niż byłby wówczas, gdyby układ był niezdolny do reakcji.

k. Dla $T_3 = 373,15 \text{ K}$ otrzymamy:

$$\Delta G^\circ(T_3) = \Delta H^\circ_{\text{sr}} - T_3 \Delta S^\circ_{\text{sr}} = 131900 - 373,2 \times 351,6 = 682,9 \text{ J/mol}$$

$$\text{Stąd } K(T_3) = \exp(-\Delta G^\circ/RT_3) = 0,8025$$

$$\text{Wiedząc, że } K = \left(\frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{p_g}{p^0} \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{p_g}{p^0} \right)^2$$

$$p_g = p^0 2K^{0,5} = 1,792 \text{ bar}$$

Łączna liczba moli gazowych produktów w stanie równowagi w T_3 :

$$n = (pV)/RT_3 = (1,792 \times 10^5 \times 0,001)/(8,314 \times 373,2) = 0,0578 \text{ mola}$$

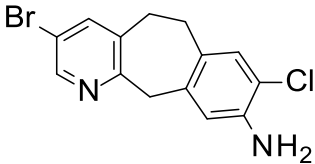
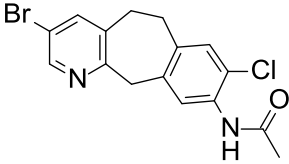
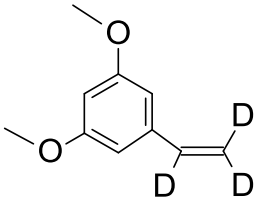
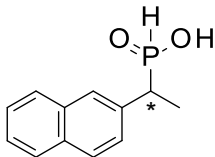
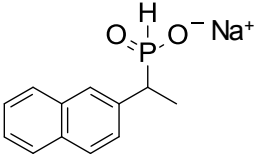
$$n \text{ CO}_2 = n \text{ H}_2\text{O} = n \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0578/2 = 0,0289 \text{ mola.}$$

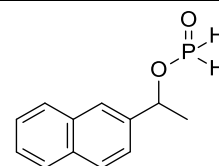
Punktacja:

a. Za poprawny zapis równania reakcji z doбором współczynników w stosunku do 2 moli wodorowęglanu.	1 pkt.
b. Za obliczenie masy każdego z 4 reagentów.	4 × 0,5 pkt.=2 pkt.
c. Zauważenie, że minimalną ilość substratu liczymy a podstawie liczby moli utworzonego produktu (dowolnego). Za obliczenie masy minimalnej.	1 pkt. 1 pkt.
d. Za podanie odpowiedniej zależności (poprawnego toku rozumowania). Za wykonanie poprawnych obliczeń.	1 pkt. 1 pkt.
e. Za wyrażenie K jako iloczynu ciśnień cząstkowych Za podanie wyrażenia na K w formie bezwymiarowej (każde ciśnienie dzielone przez p^0). Za powiązanie ciśnień cząstkowych reagentów z wartością ciśnienia równowagowego (p_g). Za podstawienie wartości 0,5 w pozycję ułamków molowych.	0,5 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt. 0,5 pkt.
f. Za obliczenie wartości K dla każdej temperatury.	2 × 1 pkt.=2 pkt.
g. Za obliczenie standardowej entalpii swobodnej dla każdej temperatury.	2 × 1 pkt.=2 pkt.
h. Za ułożenie układu równań. Za poprawne rozwiązanie i podanie odpowiedzi.	1 pkt. 1 pkt.
i. Za zauważenie, że dodatnia wartość entalpii oznacza reakcję endotermiczną. Za sprecyzowanie definicji endotermiczności.	0,5 pkt. 0,5 pkt.
j. Za zauważenie, że wzrost temperatury zwiększa wartość K i przesuną zatem równowagę w prawo. Za sprecyzowanie zastosowania reguły przekory w stosunku do badanej reakcji (np. tak jak podano w rozwiązaniu).	0,5 pkt. 0,5 pkt.
k. Za obliczenie nowej wartości K . Za obliczenie ciśnienia. Za przeliczenie na liczbę moli.	1 pkt. 1 pkt. 1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. $0,3136 \text{ dm}^3/22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 14 \text{ mmol CO}_2 \rightarrow 14 \text{ at. C}$ $0,1344 \text{ dm}^3/22,4 \text{ dm}^3/\text{mol} = 6 \text{ mmol H}_2\text{O} \rightarrow 12 \text{ at. H}$
b. $M_X = (322,0 \times 76,3\% + 323,0 \times 12,2\% + 324,0 \times 100\% + 325,0 \times 15,9\% + 326,0 \times 25,25\% + 327,0 \times 3,9\% + 328,0 \times 0,3\%) / (76,3\% + 12,2\% + 100\% + 15,9\% + 25,25\% + 3,9\% + 0,3\%) = 323,6 \text{ g/mol}$

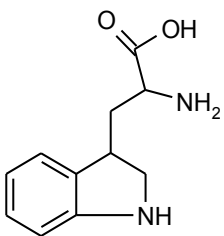
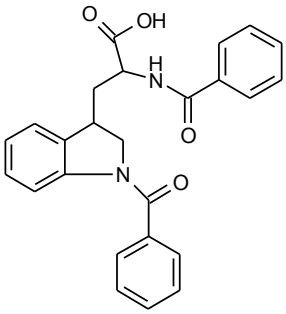
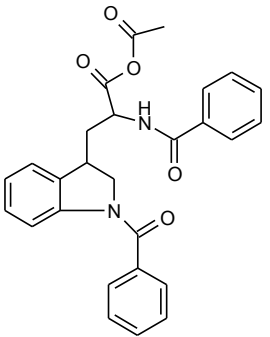
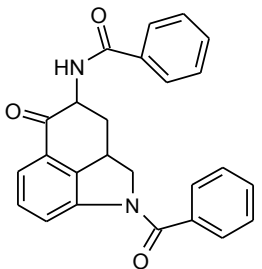
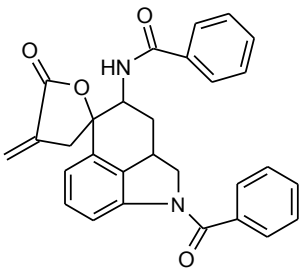
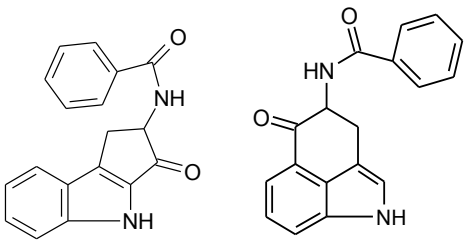
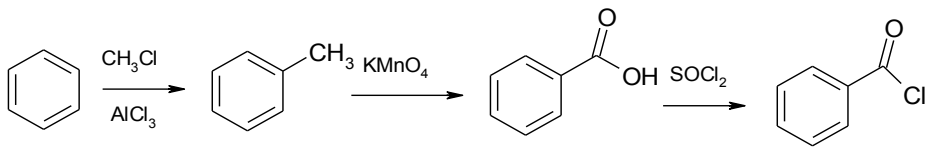
c. $n_X = 1000 \text{ mg} / 323,6 \text{ g/mol} = 3,09 \text{ mmol}$ $M_Y = 926,5 \text{ mg} / (82\% \cdot 3,09 \text{ mmol}) = 365,7 \text{ g/mol}$ $M_Y - M_X = 365,7 - 323,6 = 42,1 \text{ g/mol}$, co odpowiada masie molowej pojedynczej reszty acetylowej (CH_3CO) pomniejszonej o masę molową wodoru. Związek Y reaguje więc z jedną cząsteczką bezwodnika octowego.	
d. X 	Y 
e. Jest to związek z występowaniem w cząsteczce związku X atomów, które mają po dwa stabilne izotopy o znaczącej naturalnej zawartości. Dotyczy to szczególnie atomów chloru (około 75% ^{35}Cl i 25% ^{37}Cl) i bromu (^{79}Br i ^{81}Br po około 50%), ale także węgla (około 99% ^{12}C i 1% izotopu ^{13}C).	
f. 	g. Odpowiedź B) <i>(komentarz: reakcja jest reakcją redukcji alkinu do alkenu. Masa cząsteczki A wskazuje, że dodatkowo jeden atom wodoru występujący w substracie został zastąpiony deuterem. Wiadomo, że atomy wodoru w terminalnych alkinach charakteryzują się stosunkowo dużą kwasowością, na co wskazuje m.in. tworzenie soli, takich jak acetylenek sodu. Zaproponowany produkt pośredni ma więc racjonalną strukturę, a jednocześnie tłumaczy mechanizm wymiany terminalnego atomu wodoru na deuter.</i>
h. oraz i.  K konfiguracja S  J	j. Jedyny izotop fosforu występujący w przyrodzie, ^{31}P, ma jądro aktywne w NMR. Protony grupy metylowej są więc sprzężone przez 3 wiązania z protonami sąsiadującego atomu wodoru (z grupy CH) oraz z jądrem fosforu i dlatego są dubletem dubletów.
Komentarz: Alternatywna struktura produktu "estrowego" nie spełnia warunków zadania gdyż ester ulegałby hydrolizie w warunkach kwaśnych i zasadowych, oraz nie wykazywałby właściwości kwasowych. Nie występowałoby także sprzężenie między jądrem fosforu a protonami grupy metylowej (4 wiązania; patrz punkt j).	



Punktacja:

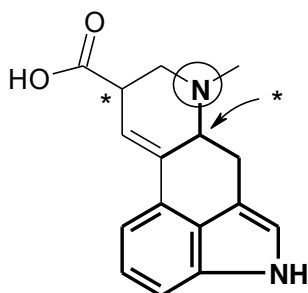
a. Za poprawne obliczenie liczby atomów C. Za poprawne obliczenie liczby atomów H.	1 pkt. 1 pkt.
b. Za poprawne obliczenie masy molowej związku X .	2 pkt.
c. Za obliczenie, że związek X reaguje z 1 cząsteczką bezwodnika octowego.	2 pkt.
d. Za poprawny wzór strukturalny związku X . Za poprawny wzór strukturalny związku Y .	2 pkt. 2 pkt.
e. Za poprawną odpowiedź uwzględniającą występowanie kilku izotopów dla bromu, chloru oraz węgla.	1 pkt.
f. Za poprawny wzór związku A .	2 pkt.
g. Za wybór poprawnej odpowiedzi (B).	2 pkt.
h. Za poprawny wzór związku K . Za poprawny wzór związku J .	2 pkt. 1 pkt.
i. Za zaznaczenie centrum stereogenicznego. Za poprawnie oznaczoną konfigurację absolutną.	0,5 pkt. 0,5 pkt.
j. Za poprawną odpowiedź, w której zawarto informację o sprzężeniu z jądrem ^{31}P .	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. związek A 	związek B 	związek C 
związek D 	związek E 	b. 
c. 		

d. Grupa benzoilowa spełnia funkcję grupy ochronnej dla grupy aminowej. Zapobiega reakcjom atomu azotu w trakcie syntezy.

e.



f. II

Punktacja:

a. Za narysowanie wzorów strukturalnych (szkieletowych) związków A, B, C, D, E.	5 × 2 pkt. = 10 pkt.
b. Za narysowanie wzorów strukturalnych (szkieletowych) izomerycznych ketonów, które powstawałyby zamiast związku D , gdyby w pierwszym etapie syntezy nie przeprowadzono redukcji tryptofanu.	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
c. Za przedstawienie metody syntezy kwasu benzoowego z benzenu. Za przedstawienie metody syntezy chlorku benzoilu z kwasu benzoowego. Uwaga: Należy uznać za dobrą odpowiedź (2 pkt.) przedstawienie, innej niż w rozwiązaniu, <u>poprawnej</u> metody otrzymywania kwasu benzoowego, np. utlenienie innej alkilowej pochodnej benzenu lub reakcję odpowiedniego związku Grignarda z CO ₂ i następczą hydrolizę uzyskanej soli: Należy uznać za dobrą odpowiedź (1 pkt.) przedstawienie, innego niż w rozwiązaniu, odczynnika umożliwiającego przeprowadzenie kwasu benzoowego w chlorek benzoilu, np. (COCl) ₂ , PCl ₃ , PCl ₅ , POCl ₃ .	2 pkt. 1 pkt.
d. Za wyjaśnienie, w jakim celu przeprowadzono reakcję związku A z chlorkiem benzoilu.	1 pkt.
e. Za zaznaczenie we wzorze kwasu lizerginowego: i) fragmentu pochodzącego z cząsteczki tryptofanu (pogrubienie wiązań). ii) centrów stereogenicznych (zaznaczenie gwiazdką). iii) atomu azotu o bardziej zasadowym charakterze (obwiedzenie kółkiem).	1 pkt. 2 × 0,5 pkt = 1 pkt. 1 pkt.
f. Za wskazanie zakresu, w którym mieści się wartość pH punktu izoelektrycznego tryptofanu.	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.