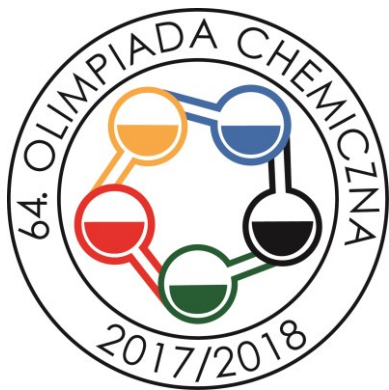




ETAP II

26.01.2018

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Równowagi kwasowo-zasadowe oraz reakcji strąceniowych

Kwas winowy (kwas 2,3-dihydroksybutanodiowy) jest słabym kwasem dikarboksylowym, którego związki, a przede wszystkim sole mają wiele praktycznych zastosowań w żywieniu i medycynie. Kwas winowy występujący naturalnie w owocach (głównie winogronach) to jeden z izomerów optycznych o konfiguracji R,R (kwas L-winowy). Wartości ujemnych logarytmów ze stałych dysocjacji kwasowej dla kwasu L-winowego wynoszą odpowiednio $pK_{a1} = 2,98$ oraz $pK_{a2} = 4,34$.

Polecenia:

- (1,5 pkt.) Narysuj wzory łańcuchowe (rzutowe Fischera) wszystkich stereoizomerów kwasu winowego.
- (0,5 pkt.) Zapisz równania reakcji stopniowej dysocjacji kwasu L-winowego.
- (1 pkt.) Zapisz równanie reakcji całkowitej dysocjacji kwasu L-winowego i oblicz stałą równowagi dla tej reakcji.
- (4 pkt.) W laboratorium przygotowano roztwór o $pH=1,0$ zawierający kwas L-winowy o stężeniu całkowitym (stężeniu wszystkich możliwych form tego kwasu) równym $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, jony Ca^{2+} o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz jony Zn^{2+} o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zauważono, że w takich warunkach nie wytrąca się żaden osad. Na podstawie tych danych oszacuj wartości iloczynów rozpuszczalności L-winianu wapnia oraz L-winianu cynku, wiedząc, że sole te tworzone są wyłącznie przez aniony winianu o ładunku -2.
- (5 pkt.) Kontynuując doświadczenie z punktu *d.*, w kolejnym kroku do ww. roztworu wprowadzono mocną zasadę w celu podwyższenia pH tego roztworu. Dla jakiego pH zaobserwowano strącanie się osadu i której soli był to osad?

Iloczyn rozpuszczalności (K_{S0}) L-winianu wapnia wynosi $7,7 \cdot 10^{-7}$, a L-winianu cynku wynosi $5,0 \cdot 10^{-5}$. **Uwaga:** załóż, że zmiana objętości roztworu w wyniku dodawania zasady była zaniedbywalna.

f. (7 pkt.) W laboratorium przygotowano inny roztwór kwasu L-winowego o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz objętości 1 dm^3 . W doświadczeniu dodano najpierw pewną (zaniedbywalnie małą) objętość stężonego roztworu NaOH do osiągnięcia takiego pH, aby następnie móc strącić osad wodorowinianu potasu używając jak najmniejszej ilości jonów K^+ , a następnie dodawano pewną objętość roztworu KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ aż do momentu strącenia się osadu L-wodorowinianu potasu. Jakie było optymalne pH i jaką objętość roztworu KCl użyto w tym doświadczeniu?

Iloczyn rozpuszczalności (K_{S0}) L-wodorowinianu potasu wynosi $9,0 \cdot 10^{-4}$. W rozwiązaniu użyj znanego wzoru, który mówi że dla kwasu diprotonowego maksymalne stężenie formy częściowo zdysocjowanej występuje przy $[\text{H}^+] = (K_{\text{a1}}K_{\text{a2}})^{1/2}$.

g. (1 pkt.) Zapisz jonowo równanie reakcji redoks utleniania kwasu winowego do kwasu mrówkowego za pomocą manganianu(VII) w środowisku kwaśnym wiedząc, że manganian(VII) reaguje z kwasem winowym w stosunku 8:5, z jednego mola kwasu winowego powstaje 1 mol kwasu mrówkowego, a jednym z produktów tej reakcji jest CO_2 .

Uwaga 1: we wszystkich podpunktach oprócz **a.** do zapisu kwasu winowego w równaniach reakcji możesz używać wzoru półstrukturalnego. W takim zapisie np. etan może zostać przedstawiony jako $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ a propan-2-ol jako $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$. W takim zapisie NIE jest wymagane uwzględnienie stereochemii związków.

Uwaga 2: w podpunktach **d.**, **e.** oraz **f.** do obliczeń można użyć odpowiednich wzorów zawierających ułamek molowy, który jest wielkością bezwymiarową przyjmującą wartości od 0 do 1 i który jest zdefiniowany jako stosunek liczby moli danego składnika (np. formy częściowo zdysocjowanej dla kwasu dwuprotonowego) do sumy liczby moli wszystkich składników tego związku (np. formy niezdisocjowanej, częściowo zdysocjowanej i całkowicie zdysocjowanej dla kwasu dwuprotonowego).

ZADANIE 2

Różnorodność związków jodu

Próbkę jodu roztworzono w dymiącym kwasie azotowym(V). Reakcji prowadzonej w temperaturze około $80 \text{ }^\circ\text{C}$ towarzyszyło wydzielanie się bezbarwnego gazu, brunatniejącego w kontakcie z powietrzem. Z uzyskanego roztworu po schłodzeniu wydzielono bezbarwne kryształy związku **A**, które wysuszono w temperaturze pokojowej nad KOH. Związek **A** jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, a pH roztworu tego związku o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$ wynosi 1,16 (w temperaturze $23 \text{ }^\circ\text{C}$). Stwierdzono, że związek **A** ogrzewany w temperaturze $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ulega reakcji kondensacji, której towarzyszy ubytek masy wynoszący 5,1 % (wag). Jedynym stałym produktem kondensacji jest związek **B**. Jest on wykorzystywany m.in. w jodometrycznej metodzie oznaczania zawartości tlenku węgla(II).

Próbkę związku **A** o masie 6,00 g umieszczono w naczyniu platynowym, dodano około 20 g stężonego kwasu siarkowego(VI) i ogrzano. Zachodzącej reakcji towarzyszyło wydzielanie się bezbarwnego gazu, który przepuszczono przez kolumnę zawierającą wiórki metalicznej miedzi ogrzanej do temperatury około 200 °C. Stwierdzono, że miedź pokryła się czarnym nalotem. Z ochłodzonego roztworu poreakcyjnego wydzielono żółty osad związku **C**. Na podstawie dalszych badań stwierdzono, że otrzymany związek jest hydratami, słabo rozpuszczalnym w wodzie. Po dłuższym czasie ulega hydrolizie, a z otrzymanego roztworu po dodaniu 0,5 mol/dm³ chlorku baru strąca się biały osad. Próbkę związku **C** przechowywana przez długi czas w eksykatorze nad stężonym kwasem siarkowym(VI) zmniejsza masę o około 4,5% (wag.). Na podstawie badań wykonanych metodą fluorescencji rentgenowskiej oszacowano, że zawartość jodu w związku **C** wynosi około 65% (wag.). Próbkę soli **C** o masie 0,280 g zadano nadmiarem roztworu jodku potasu i zakwaszono kwasem siarkowym(VI). Otrzymany brunatny roztwór miareczkowano do momentu odbarwienia, 0,180 mol/dm³ roztworem Na₂S₂O₃ zużywając 31,1 cm³ titranta.

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Podaj wzory sumaryczne związków **A** oraz **B**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- b. (1,5 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji rozpuszczania jodu w roztworze kwasu azotowego(V) prowadzącej do otrzymania związku **A**.
- c. (3,5 pkt.) Oszacuj stałą dysocjacji związku **A** w roztworze wodnym w temperaturze 23 °C.
- d. (1,5 pkt.) Zaproponuj budowę przestrzenną związku **B** – naszkicuj rysunek oraz krótko uzasadnij odpowiedź.
- e. (1,5 pkt.) Jakie właściwości związku **B** wykorzystuje się w jodometrycznym oznaczaniu CO? Podaj równanie reakcji związku **B** z tlenkiem węgla(II).
- f. (4,5 pkt.) Ustal wzór związku **C**. Odpowiedź uzasadnij wykorzystując wszystkie informacje podane w treści zadania.
- g. (2,5 pkt.) Podaj równania reakcji związku **C** z zakwaszonym roztworem KI oraz reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania otrzymanego roztworu tiosiarczanem sodu. Potwierdź obliczeniami wzór związku **C** wykorzystując dane z analizy jodometrycznej.
- h. (2 pkt.) Napisz równanie reakcji otrzymania związku **C** w formie cząsteczkowej.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

H – 1,008; O – 16,00; S – 32,06; I – 126,90

ZADANIE 3

Osmoza i ciśnienie osmotyczne w układzie krwionośnym człowieka

Zjawisko osmozy i towarzyszące mu ciśnienie osmotyczne są odpowiedzialne za wiele ważnych procesów zachodzących w organizmach żywych. Osmoza oznacza przepływ rozpuszczalnika między dwoma roztworami różniącymi się w ogólnym przypadku składem i stężeniami rozpuszczonych substancji, rozdzielonych błoną półprzepuszczalną, tzn. przepuszczalną tylko dla cząsteczek rozpuszczalnika (np. wody). Tendencja do wyrównania molowej entalpii swobodnej rozpuszczalnika w obu roztworach wywołuje jego transport przez tę błonę, w odpowiednim kierunku. Dla powstrzymania tego przepływu należy podziałać na odpowiedni roztwór dodatkowym zewnętrznym ciśnieniem, które jest miarą ciśnienia osmotycznego panującego w takim układzie. Wszystkie substancje rozpuszczone, które wywołują ciśnienie osmotyczne, zwane są dalej osmotycznie czynnymi przy czym mogą to być zarówno niezdysocjowane cząsteczki, jak i jony. W szczególnym przypadku jeden z układów może stanowić czysta woda.

W organizmach żywych sytuacja taka istnieje w układzie krwionośnym, gdzie osmoza zachodzi między osoczem a wnętrzem krwinek (czerwonych i białych), otoczonych półprzepuszczalną błoną komórkową. Zarówno krwinki, jak i osocze zawierają rozpuszczone, całkowicie zdysocjowane elektrolity oraz różne substancje organiczne, przy czym ich stężenia, mimo różnic w składzie jakościowym, są takie, że ciśnienie osmotyczne krwinek i osocza, zmierzone osobno względem czystej wody, jest takie samo.

Przyjmijmy, że krew dorosłego człowieka zajmuje objętość 4 dm^3 , przy czym 42% obj. stanowią krwinki (w przeważającym stopniu czerwone, czyli erytrocyty), a reszta to osocze. Stwierdzono, że u pewnego pacjenta o temp. ciała $36,8^\circ\text{C}$ osocze wykazuje ciśnienie osmotyczne $\pi_{\text{os}} = 7,62 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i zawiera jony o następujących stężeniach: $[\text{Na}^+] = 136 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{K}^+] = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz równoważną ilość jonów chlorkowych, a także pewną ilość niezdysocjowanych, lecz osmotycznie czynnych substancji organicznych (cukrów, białek, witamin, leków itp).

Uwaga: Powyższe stężenia podane są w $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ponieważ takie jednostki są używane na wydrukach wyników badań morfologii krwi, ale obliczenia można wykonać w innych jednostkach, pamiętając, że $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Należy też przyjąć, że układ krwionośny ma pewną elastyczność i zmiany objętości układu nie powodują zmian ciśnienia w układzie.

Twoim zadaniem będzie wykonanie obliczeń pokazujących przemiany, jakim ulegają czerwone krwinki pod wpływem podania leków lub kroplówki.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

Na – 22,99, K – 39,10, Ca – 40,08, Mg – 24,31, Cl – 35,45, O – 16,00, S – 32,06.

Polecenia:

- a. (2 pkt.)* Oblicz ciśnienie osmotyczne osocza, jakie wywierałoby ono względem czystej wody, gdyby zawierało wyłącznie jony całkowicie zdysocjowanych elektrolitów.
- b. (2 pkt.)* Oblicz całkowite stężenie substancji osmotycznie czynnych w osoczu i w erytrocytach oraz stężenie organicznych substancji osmotycznie czynnych w osoczu.
- c. (4 pkt.)* Ze względu na niedostateczne stężenie jonów K^+ i Mg^{2+} w osoczu krwi pacjenta, powoli wstrzyknięto mu dożylnie roztwory wodne zawierające: 1) 3,00 g KCl w 20 cm^3 , 2) 2,00 g $MgSO_4$ w 10 cm^3 . Oblicz całkowite stężenie substancji osmotycznie czynnych w osoczu po wstrzyknięciu powyższych roztworów elektrolitów i ciśnienie osmotyczne osocza względem erytrocytów.
- d. (3 pkt.)* Podaj, w jakim kierunku przepłynie woda przez błony komórkowe między osoczem i erytrocytami w układzie z polecenia *c* oraz oblicz objętość tej wody.
- e. (2 pkt.)* Jaka będzie względna zmiana objętości erytrocytów w wyniku przepływu wody z polecenia *d* i czy nie ulegną one uszkodzeniu, jeśli przyjmiemy, że nie może ona przekroczyć 10% ?
- f. (3 pkt.)* Przyjmij, że przez pomyłkę pacjentowi podano jako kroplówkę wodę destylowaną (zapominając wprowadzić do wody przepisane leki) na tyle szybko, że objętość krwi wzrosła do $4,5\text{ dm}^3$. Oblicz ciśnienie osmotyczne osocza po takim zabiegu oraz ciśnienie osmotyczne osocza względem erytrocytów.
- g. (2 pkt.)* Podaj, w jakim kierunku będzie przenikać przez błony komórkowe woda między osoczem i erytrocytami w układzie z polecenia *f*. oraz oblicz objętość tej wody.
- h. (2 pkt.)* Jaka będzie względna zmiana objętości erytrocytów w wyniku przepływu wody z polecenia *g* i czy nie ulegną one uszkodzeniu (por. kryterium z polecenia *e*.)

ZADANIE 4

Feromony

Feromony są to charakterystyczne dla danego gatunku substancje chemiczne wydzielane na zewnątrz organizmu i służące do komunikacji między osobnikami tego samego gatunku. Uważa się, że najbardziej zróżnicowane sposoby wykorzystania związków chemicznych do komunikowania się między sobą posiadają owady.

Część I

Związek **A** jest feromonem wydzielanym przez mrówki faraona. Podczas spalania 0,250 g tego związku uzyskano 0,748 g CO_2 oraz 0,270 g H_2O . Związek **A** odbarwia wodę bromową i reaguje z Ag_2O , jest optycznie czynny oraz zawiera dwa centra stereogeniczne na sąsiednich atomach węgla.

W wyniku ozonolizy związku **A** przeprowadzonej w warunkach redukcyjnych otrzymano równomolowe względem **A** ilości związków **B**, **C** i **D**.

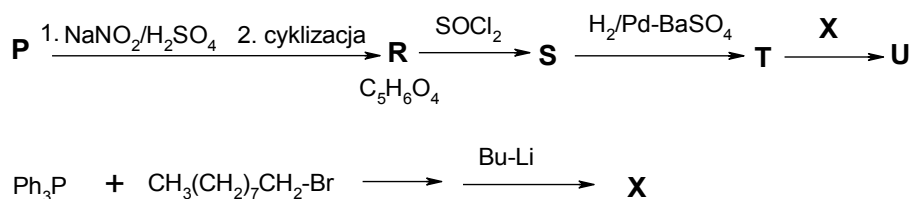


Informacje o związkach **B**, **C** i **D**:

- Łańcuch węglowy związku **B** jest krótszy od łańcucha węglowego związku **C** o jeden atom węgla. Główny łańcuch węglowy związku **D** jest dłuższy o dwa atomy węgla od łańcucha węglowego związku **B**.
- Utlenianie związku **C** prowadzi do otrzymania kwasu 4-oksopentanowego.
- Związek **D** zawiera w swej budowie dwa centra stereogeniczne, ale nie wykazuje czynności optycznej.
- W próbie jodoformowej ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$) uzyskano pozytywny wynik dla związków **B** i **C**, zaś w próbie z Ag_2O pozytywny wynik uzyskano dla związków **C** i **D**.

Część II

Do syntezy feromonu wydzielanego przez samice skarabeuszy popilii wykorzystano związek **P**, D- α -aminokwas, którego enancjomer L należy do aminokwasów kodowanych przez DNA. Aminokwas **P** poddano reakcji z NaNO_2 w obecności rozcieńczonego H_2SO_4 i otrzymano cykliczny związek **R** o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$. W reakcji związku **R** z chlorkiem tionylu powstał związek **S**, zaś po katalitycznej redukcji tego związku wodorem otrzymano związek **T**. W wyniku reakcji związku **T** z odczynnikiem **X** otrzymano feromon **U** w formie dwóch izomerów. Konfiguracja centrum stereogenicznego w związkach **R**, **S**, **T** i **U** jest taka sama jak aminokwasu **P**. Odczynnik **X** otrzymano w reakcji trifenylfosfiny z 1-bromononanem i powstającą sól poddano reakcji z równomolową ilością silnej zasady (np. butylolitem).



Polecenia:

- (3 pkt.) Podaj wzór sumaryczny związku **A** oraz obliczenia uzasadniające ten wzór.
- (6 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe związków **B**, **C** i **D**.
- (1 pkt.) Narysuj wzór rzutowy Fischera związku **D**.
- (2 pkt.) Zaproponuj możliwą strukturę związku **A** bez uwzględniania stereoizomerii, wiedząc że:

1. w wyniku redukcji związku **A** za pomocą NaBH_4 i następnie ozonolizy w obecności Zn powstają związki **B**, **C** i **D1**, przy czym masa molowa związku **D1** jest o 2u większa od masy molowej związku **D**;
 2. po uwodornieniu związku **A** liczba centrów stereogenicznych zwiększa się, przy czym liczba centrów stereogenicznych na sąsiednich atomach węgla nie zmienia się.
- e.** (7 pkt.) Narysuj wzory szkieletowe związków **P**, **R**, **S**, **T** oraz dwóch izomerów związku **U**. We wszystkich wzorach uwzględnij stereochemię a wzór związku **P** przedstaw w formie soli obojnaczej.
- f.** (1 pkt.) Narysuj wzór odczynnika **X**.

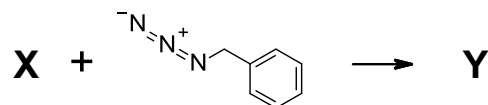
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

C – 12,00, H – 1,00, O – 16,00.

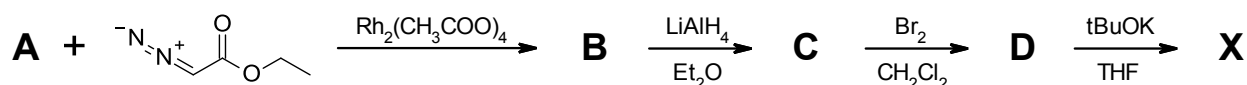
ZADANIE 5

Synteza reagentów do reakcji bioortogonalnych

Związek **X** i jego pochodne ulegają cykloaddycji [2+3] z azydkami organicznymi bez udziału katalizatora.



Siłą napędową reakcji jest w tym przypadku zmniejszenie naprężenia pierścienia występującego w związku **X**. Reakcje tego typu przebiegają niezwykle szybko i bardzo selektywnie, dzięki czemu możliwe jest ich zastosowanie do połączenia odpowiednio sfunkcjonalizowanych cząsteczek nawet we wnętrzu żywych komórek (tzw. reakcje bioortogonalne). Związek **X** otrzymywany jest na drodze 4-etapowej syntezy, zgodnie z poniższym schematem:



Informacje dodatkowe:

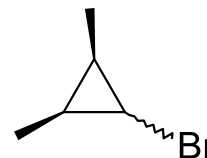
1. Związek **A** zawiera 88,8% (wag.) węgla i 11,2% (wag) wodoru, odbarwia wodę bromową, reagując z bromem w stosunku molowym 1:2, a poddany ozonolizy w obecności Zn tworzy wyłącznie dialdehyd o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym i masie molowej 86 g/mol;
2. W reakcji związku **A** z diazoocetanem etylu (w stosunku molowym 1:1) w obecności octanu rodu jako katalizatora wydzielą się gazowy azot i powstaje bicykliczny związek **B**, zawierający pierścień cyklopropanowy;

3. Związki **B** i **C** odbarwiają wodę bromową;
4. Związek **X** uzyskano w wyniku reakcji związku **D** z nadmiarem *tert*-butanolanu potasu i następczego zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej. Związek **X** poddany ozonolizie w obecności Zn tworzy wyłącznie jeden produkt.

Polecenia:

- a.* (12 pkt.) Narysuj struktury związków **A**, **B**, **C**, **D**, **X**, oraz **Y** (nie uwzględniając stereochemii).
- b.* (2 pkt.) Wyjaśnij krótko, z czego wynika napężenie pierścienia w związku **X**.
- c.* (3 pkt.) Wiedząc, że podczas syntezy związku **B** powstaje mieszanina dwóch diastereoizomerów będących produktami odpowiadającymi mechanizmowi *syn*-addycji, narysuj wzór szkieletowy związku **B** i oznacz gwiazdką (*) atomy węgla stanowiące centra stereogeniczne, a następnie narysuj wzory obu diastereoizomerów związku **B** (zaznaczając stereochemię tych atomów).

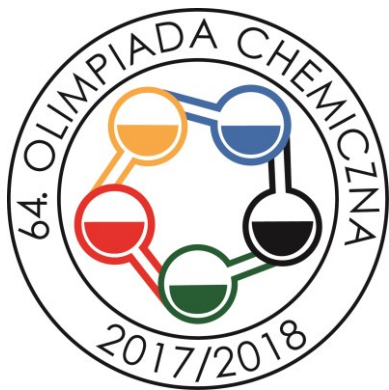
Uwaga: jeśli nie potrafisz zidentyfikować struktury związku **B**, możesz wykonać polecenie *c.* rozważając 1-bromo-*cis*-2,3-dimetylocyklopropan (za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę punktów).



- d.* (3 pkt.) Dla jednego z narysowanych w pkt. *c* diastereoizomerów związku **B** narysuj oba stereoizomery związku **Y** (produktu końcowego rozważanych powyżej syntez) i określ ich wzajemną relację (rodzaj izomerii).

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



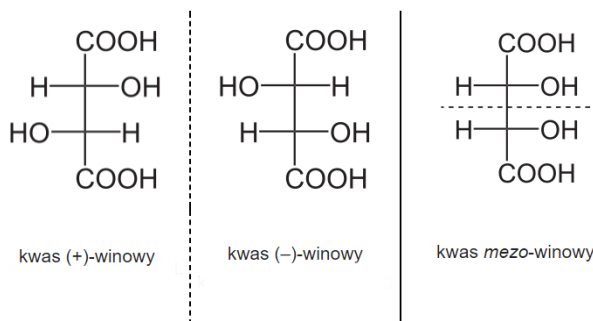
ETAP II

26.01.2018

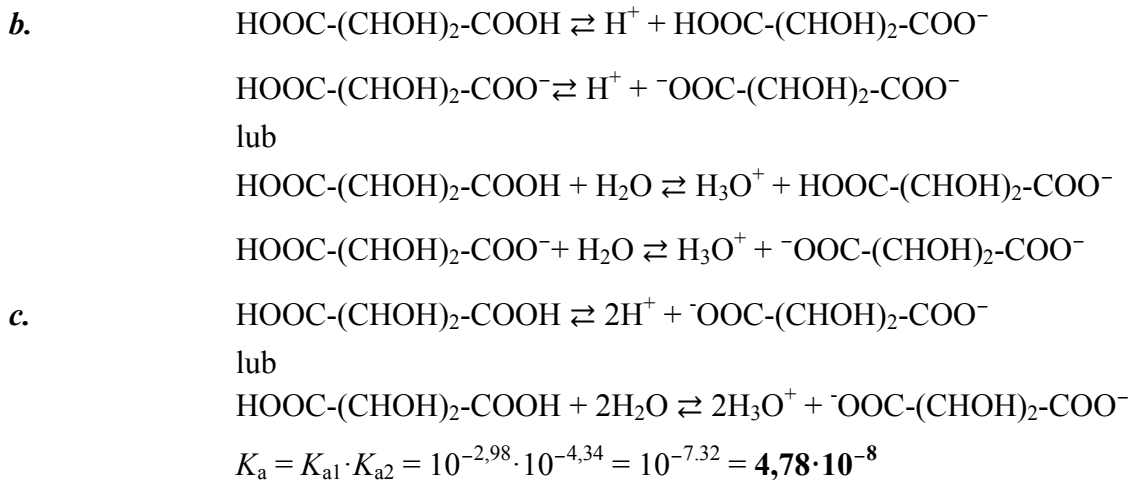
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



(UWAGA: Podpisy/nazwy kwasów nie są wymagane i nie są oceniane w punktacji).



d. Na podstawie stałej dla reakcji całkowitej dysocjacji kwasu winowego możemy obliczyć przybliżone stężenie jonów $^-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$ (oznaczonych dalej jako X^{2-}) w roztworze :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{X}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{X}]}$$

$$[\text{X}^{2-}] = \frac{K_a \cdot [\text{H}_2\text{X}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{4,78 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{[0,1]^2} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężenie jonów $^-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$ (oznaczonych dalej jako X^{2-}) w roztworze możemy obliczyć także dokładnie korzystając z ułamka molowego tej formy (α_2) oraz wzorów na stałe dysocjacji K_{a1} oraz K_{a2} :

$$\alpha_2 = \frac{[\text{X}^{2-}]}{c} = \frac{[\text{X}^{2-}]}{[\text{X}^{2-}] + [\text{HX}^-] + [\text{H}_2\text{X}]}$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HX^-]}{[H_2X]} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][X^{2-}]}{[HX^-]}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = 4,7 \cdot 10^{-6}$$

$$[X^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(UWAGA: Poprawne obliczenia obiema metodami są tak samo punktowane).

Obliczamy iloczyn stężeń jonów dla obydwu soli:

- dla winianu wapnia wynosi on $[Ca^{2+}] \cdot [X^{2-}] = (1 \cdot 10^{-1}) \cdot (4,7 \cdot 10^{-8}) = 4,7 \cdot 10^{-9}$

- dla winianu cynku wynosi on $[Zn^{2+}] \cdot [X^{2-}] = (1 \cdot 10^{-1}) \cdot (4,7 \cdot 10^{-8}) = 4,7 \cdot 10^{-9}$

Wartości te są mniejsze od iloczynów rozpuszczalności tych soli, ponieważ nie zaobserwowano strącania się osadu, co oznacza, że są to jednocześnie oszacowania wartości iloczynów rozpuszczalności tych soli (ich iloczyny rozpuszczalności są na pewno wyższe od tych wartości).

- e. Ponieważ obie sole tworzą jony w stosunku 1:1, pierwsza sól, która zacznie się strącać to winian wapnia. Aby winian wapnia zaczął się strącać, iloczyn stężeń jonów tworzących tę sól musi być większy niż $7,7 \cdot 10^{-7}$. Zakładamy, że stężenie jonów Ca^{2+} jest stałe i wynosi $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ co oznacza, że stężenie jonów X^{2-} musi być równe $7,7 \cdot 10^{-6}$. Korzystamy z uproszczonego wzoru z punktu c.:

$$[X^{2-}] = \frac{K_a \cdot [H_2X]}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_a \cdot [H_2X]}{[X^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01}{7,7 \cdot 10^{-6}} = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,1$$

lub z dokładnego wzoru z punktu c. :

$$[X^{2-}] = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = 7,7 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2} - \frac{K_{a1}K_{a2}}{\alpha_2} = 0$$

$$[H^+] = 7,4 \cdot 10^{-3}$$

(drugi pierwiastek równania kwadratowego jest ujemny i nie ma sensu fizycznego)

$$\text{pH} = 2,1$$

- f. W tym doświadczeniu optymalne pH do strącenia wodorowinianu potasu to takie, w którym jak najwięcej kwasu winowego istnieje w postaci jonu $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$ (wodorowinowego). Maksymalne stężenie formy częściowo zdysocjowanej dla kwasu dwuprotonowego zachodzi, gdy $[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$. Dla naszego przypadku oznacza to $[H^+] = (10^{-7,32})^{1/2} = 10^{-3,66}$ i **pH = 3,66**.

Korzystając z ułamka molowego obliczamy stężenie formy HX^- w roztworze w tym pH:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HX}^-]}{c} = \frac{[\text{HX}^-]}{[\text{X}^{2-}] + [\text{HX}^-] + [\text{H}_2\text{X}]} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = 0,71$$

Zakładając brak zmiany objętości, dla pH = 3,66 w roztworze występuje 71% kwasu winowego w postaci wodorowinianu, czyli 0,071 mola wodorowinianu zawarte jest w 1 dm³ roztworu.

Aby wytrącić wodorowinian potasu musimy osiągnąć iloczyn stężeń jonów HA⁻ oraz K⁺ większy niż 9,0·10⁻⁴, czyli dla wartości granicznej otrzymujemy:

$$K_{S0} = [\text{K}^+] \cdot [\text{HX}^-] = 9,0 \cdot 10^{-4}$$

Zamieniając stężenia na ilorazy liczby jonów i objętości otrzymujemy:

$$K_{S0} = \frac{n_K}{V} \cdot \frac{n_{\text{HX}}}{V}$$

gdzie V jest objętością całego roztworu i $V = V_K + V_{\text{HX}}$.

Ponieważ stężenie roztworu KCl wynosi 1 mol·dm⁻³, możemy zapisać, że wartości liczbowe $n_K = V_K$, czyli:

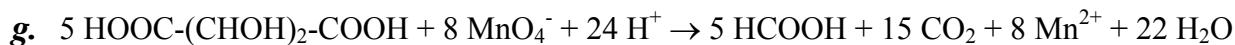
$$K_{S0} = \frac{n_K}{V_K + V_{\text{HX}}} \cdot \frac{n_{\text{HX}}}{V_K + V_{\text{HX}}} = \frac{V_K}{V_K + V_{\text{HX}}} \cdot \frac{n_{\text{HX}}}{V_K + V_{\text{HX}}}$$

Jest to równanie drugiego stopnia względem V_K , które możemy przekształcić do:

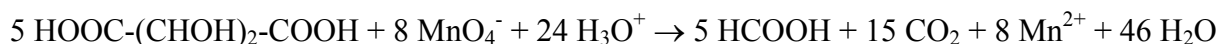
$$V_K^2 + V_K \left(2V_{\text{HX}} - \frac{n_{\text{HX}}}{K_{S0}} \right) + V_{\text{HX}} = 0$$

$$V_K = 0,013 \text{ dm}^3$$

Ostatecznie, aby strącił się osad wodorowinianu potasu należy do 1 dm³ roztworu kwasu winowego o pH=3,66 dodać 13 cm³ (ml) roztworu KCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³.



lub



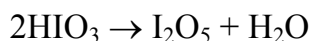
Punktacja:

a. Za narysowanie poprawnych wzorów stereoizomerów. UWAGA: -1 pkt za narysowanie więcej niż 3 wzorów.	3×0,5 pkt. = 1,5pkt.
b. Za zapisanie równań reakcji.	2×0,25 pkt. = 0,5pkt.
c. Za zapisanie równania reakcji. Za obliczenie stałej równowagi.	0,5 pkt. 0,5 pkt.
d. Za oszacowanie wartości iloczynu rozpuszczalności winianu wapnia. Za oszacowanie wartości iloczynu rozpuszczalności winianu cynku	2 pkt. 2 pkt.
e. Za poprawne określenie, która sól strąci się pierwsza. Za poprawne określenie wartości pH.	1 pkt. 4 pkt.
f. Za podanie optymalnego pH. Za podanie objętości zużytego KCl.	1 pkt. 6 pkt.
g. Za podanie jonowego, zbilansowanego równania reakcji.	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

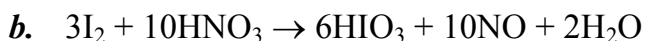
- a. W wyniku roztwarzania I_2 w stężonym HNO_3 zachodzi reakcja utlenienia jodu do jodanu(V) oraz redukcja anionów azotanowych(V) do tlenku azotu(II). W wyniku reakcji w tych warunkach otrzymuje się krystaliczny kwas jodowy(V) – HIO_3 (związek **A**), który w roztworze wodnym ulega daleko posuniętej dysocjacji.

Kwas jodowy(V) w podwyższonej temperaturze ulega reakcji kondensacji, w wyniku której powstaje pięciotlenek dwujodu (związek **B**) zgodnie z równaniem:



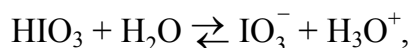
$$\text{Ubytek masy dla tej reakcji wynosi: } \Delta m_{\%} = \frac{M_{H_2O}}{2 \cdot M_{HIO_3}} \cdot 100\% = \frac{18,02}{2 \cdot 175,91} \cdot 100\% = 5,1\%$$

i jest zgodny z podanym w treści zadania.



Na powietrzu NO (bezbarwny) utlenia się do NO_2 (o barwie brunatnej).

- c. HIO_3 jest dość mocnym kwasem, ale nie ulega całkowitej dysocjacji. W roztworze wodnym tego kwasu ustala się równowaga:



którą opisuje stała równowagi dysocjacji kwasowej:

$$K_a = \frac{[IO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[HIO_3]}$$

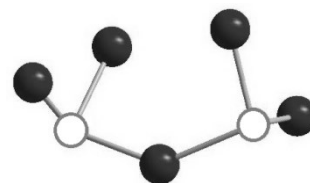
Na podstawie zmierzonej wartości pH roztworu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ kwasu jodowego(V) można oszacować stężenie jonów oksoniowych w badanym roztworze, które wynosi:

$$[H_3O^+] \approx 10^{-pH} \approx 10^{-1,16} \approx 0,069 \text{ mol/dm}^3$$

W stanie równowagi stężenie jonów jodanowych(V) jest równe stężeniu jonów $[H_3O^+]$, natomiast stężenie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu wynosi: $[HIO_3] = C_0 - [H_3O^+]$, zatem $[HIO_3] \approx 0,10 - 0,069 \approx 0,031 \text{ mol/dm}^3$. Stała dysocjacji HIO_3 wynosi:

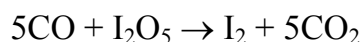
$$K_a \approx \frac{0,069^2}{0,031} \approx 0,16$$

- d. Atom jodu w I_2O_5 , występujący na stopniu utlenienia +5, posiada więc w swoim otoczeniu wolną parę elektronową oraz trzy pary elektronowe z wiązań z ligandami tlenkowymi. Stechiometria I_2O_5 uzyskiwana jest w wyniku uwspólnienia jednego ligandu tlenkowego z dwóch jednostek IO_3 . Na podstawie modelu VSEPR można przewidzieć, iż budowa przestrzenna wokół centrum koordynacji ma kształt piramidy o podstawie trójkąta, wywodzącej się z czworościanu foremego (hybrydyzacja sp^3). Mostkowe wiązanie $O—I—O$ odpowiada wiązaniu pojedynczemu, natomiast terminalne



wiązania I — O są nieco skrócone, co świadczy o występowaniu wiązania π . Ze względu na silne oddziaływanie wolnej pary elektronowej kąty w wiązaniu O — I — O w obu jednostkach IO_3 są znacznie mniejsze niż w tetraedrze i wynoszą około 95° .

- e. Pięciotlenek dwujodu ma silne właściwości utleniające, które są wykorzystywane w ilościowej analizie tlenku węgla(II). W reakcji CO utleniany jest do CO_2 , a I_2O_5 redukuje się do jodu, zgodnie z równaniem:



Powstały jod rozpuszczany jest następnie w jodku potasu, a uzyskany roztwór o barwie ciemnobrunatnej, zawierający jony trójjodkowe, miareczkuje się roztworem tiosiarczanu.

- f. W wyniku reakcji kwasu siarkowego(VI) z kwasem jodowym(V) powstaje siarczan(VI) jodozylowy o wzorze $(\text{IO})_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (związek C).

Wzór związku można ustalić także analizując informacje zawarte w treści zadania:

Stosunek molowy jodu do wody w związku C wynosi:

$$\frac{m_{\text{I}}}{M_{\text{I}}} : \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{65}{126,90} : \frac{4,5}{18,02} \approx 2 : 1$$

Zakładając, że 1 mol związku zawiera 2 mole atomów jodu, to 0,280 g związku C odpowiada 0,7 mmol ($0,7 \cdot 10^{-3}$ mol), a jego masa molowa wynosi: $M_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{n_{\text{C}}} = \frac{0,280}{0,7 \cdot 10^{-3}} \approx 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Z obserwowanego ubytku masy podczas suszenia związku C obliczamy stopień uwodnienia związku $n_{\text{C}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{C}} : \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 : \frac{400 \cdot 0,045}{18,016} = 1 : 1$, czyli jest on jednowodny.

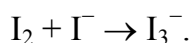
W produktach hydrolizy związku C w roztworze wodnym zidentyfikowano jony siarczanowe(VI) (biały osad w reakcji roztworu z BaCl_2), dlatego też można stwierdzić, że związek C jest siarczanem.

Na podstawie bilansu masy 1 mola związku znajdujemy, że pozostała masa wynosząca: $M_{\text{C}} - 2 \cdot M_{\text{I}} - M_{\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{SO}_4} \approx 400 - 2 \cdot 127 - 18 - 96 = 32 \text{ g}$ odpowiada 2 molom tlenu, a sumaryczny wzór związku jest następujący: $\text{I}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i jest to siarczan(VI) jodozylowy.

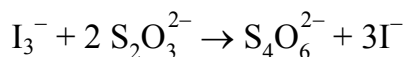
Związek C - $(\text{IO})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pomiędzy anionami siarczanowymi(VI), a jonami jodozylowymi IO^+ występuje pewien udział wiązania jonowego, ale m.in. bardzo słaba rozpuszczalność tego związku wskazuje na przeważający charakter kowalencyjny tego wiązania.

- g. W wyniku reakcji synproporcjonacji redoks jonów jodozylowych (zawartych w związku C) z jonami jodkowymi powstaje jod, który w obecności nadmiaru jonów jodkowych tworzy aniony trójjodkowe o ciemnobrunatnej barwie:



W trakcie miareczkowania tiosiarczanem jonów trójjodkowych zachodzi reakcja, w której aniony tiosiarczanowe utleniają się redukując jod do bezbarwnych jonów jodkowych:



Na podstawie stechiometrii powyższej reakcji (jodu z tiosiarczanem sodu) można obliczyć ilość

moli I_2 w badanym roztworze: $n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} \cdot C_m \cdot V_r = \frac{1}{2} \cdot 0,18 \cdot 31,1 \cdot 10^{-3} = 2,8 \text{ mmol}$.

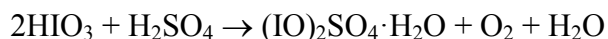
Związek **C** reaguje z jodkiem potasu zgodnie z reakcją:



Czyli 2,8 mmol I_2 powstaje z $\frac{1}{4} \cdot 2,8 \text{ mmol} = 0,7 \text{ mmol}$ związku **C** czyli:

$m_c = M_c \cdot n_c = 399,82 \cdot 0,7 \text{ mmol} = 0,280 \text{ g}$, co jest zgodne z treścią zadania.

- h.** W wyniku reakcji kwasu jodowego(V) z kwasem siarkowym wydzielą się tlen (o czym świadczy powstający czarny osad CuO w wyniku przepuszczania produktów gazowych reakcji przez kolumnę z metaliczną miedzią), a reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Punktacja:

a. Za podanie poprawnych wzorów związków A i B . Za potwierdzenie odpowiedzi obliczeniami.	2×1 pkt. = 2 pkt. 1 pkt.
b. Za napisanie równania reakcji roztwarzania jodu w roztworze kwasu azotowego(V) prowadzącej do otrzymania związku A .	1,5 pkt.
c. Za oszacowanie stałej dysocjacji związku A w roztworze wodnym.	3,5 pkt.
d. Za opisanie budowy przestrzennej związku B .	1,5 pkt.
e. Za podanie właściwości związku B wykorzystywanych w jodometrycznym oznaczaniu CO . Za napisanie równania reakcji związku B z tlenkiem węgla(II).	0,5 pkt. 1 pkt.
f. Za podanie wzoru związku C . Za uzasadnienie odpowiedzi.	2 pkt. 2,5 pkt.
g. Za napisanie równania reakcji związku C z zakwaszonym roztworem KI . Za podanie reakcji jonów trójjodkowych (jodu) z tiosiarczanem. Za potwierdzenie wzoru związku C obliczeniami na podstawie danych z analizy jodometrycznej.	1 pkt. 0,5 pkt. 1 pkt.
h. Za napisanie równania reakcji otrzymania związku C .	2 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.** Stężenia kationów wynoszą:

$[\text{Na}^+] = 136 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{K}^+] = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$,

zatem stężenie jonów chlorkowych wynosi:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + 2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] = 144 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

a stężenie całkowite jonów wynosi: $c_{el} = 285 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Odpowiadające powyższemu stężeniu ciśnienie osmotyczne wynosi:

$$\pi_{el} \approx c_{el} \cdot R \cdot T = 285 \text{ (mmol/dm}^{-3}) \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,0 \text{ K} = 7,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

- b. Ze wzoru j.w. znając ciśnienie osmotyczne osocza obliczamy całkowite stężenie substancji osmotycznie czynnych w osoczu:

$$c_{os} \approx \pi_{os} / (R \cdot T) = 7,62 \cdot 10^5 \text{ Pa} / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310,0 \text{ K}) = 296 \text{ mol/m}^{-3} \text{ (mmol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

Stężenie wszystkich substancji osmotycznie czynnych w erytrocytach $c_{er} = c_{os} = 296 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ponieważ są one izotoniczne (wykazują to samo ciśnienie osmotyczne) z osoczem:

$$\pi_{er} = \pi_{os} = 7,62 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zatem stężenie organicznych substancji osmotycznie czynnych jest równe:

$$c_{os} - c_{el} = 11 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Wynik jest zgodny z rzeczywistym składem krwi, ponieważ stężenie glukozy to ok. $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cholesterolu ok. $4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a białka ok. $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$; ewentualna obecność innych substancji organicznych o małej masie cząsteczkowej, jak np. alkohol, drastycznie podniosłaby ciśnienie osmotyczne.

- c. Zgodnie z podanym składem krwi objętość erytrocytów $V_{er} = 4 \text{ dm}^3 \cdot 0,42 = 1,68 \text{ dm}^3$, a osocza $V_{os} = 4 \text{ dm}^3 \cdot 0,58 = 2,32 \text{ dm}^3$. W ramach terapii wprowadzono do osocza 40,2 mmoli KCl i 16,6 mmoli MgSO_4 zwiększając jego objętość do $2,35 \text{ dm}^3$. A zatem zmienione stężenie obecnych w osoczu przed wstrzyknięciem substancji osmotycznie czynnych wynosi:

$$c_{os}^* = 296 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 2,32 \text{ dm}^3 / 2,35 \text{ dm}^3 = 292 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stężenia dodanych jonów wynoszą:

$[\text{K}^+]^* = 40,2 \text{ mmol} / 2,35 \text{ dm}^3 = 17,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cl}^-]^* = 17,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Mg}^{2+}]^* = 16,6 \text{ mmol} / 2,35 \text{ dm}^3 = 7,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{SO}_4^{2-}]^* = 7,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Sumaryczny przyrost stężenia elektrolitów wynosi: $\Delta c_{el}^* \approx 48 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a ostateczne stężenie substancji osmotycznie czynnych w osoczu wynosi:

$$c_{os}^{**} = c_{os}^* + \Delta c_{el}^* = 292 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} + 48 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} = 340 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zatem ciśnienie osmotyczne osocza wynosi $\pi_{os}^{**} = 8,76 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, a osocza względem erytrocytów wyniesie $\Delta \pi^* = 8,76 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 7,62 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,14 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

- d. Jest oczywiste, że woda będzie przenikać przez błonę komórkową erytrocytów do wzbogaconego w elektrolity osocza (do momentu wyrównania stężeń), a całkowita objętość układu nie ulegnie zmianie. Obliczając objętość wymienionej między erytrocytami a osoczem wody, w celu uproszczenia zapisu równania, obliczamy ilości moli substancji osmotycznie czynnych w erytrocytach, n_{er} , i w osoczu po podaniu elektrolitów, n_{os}^{**} :

$$n_{er} = 296 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1,68 \text{ dm}^3 = 497 \text{ mmol}$$

$$n_{os}^{**} = 340 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 2,35 \text{ dm}^3 = 799 \text{ mmol}$$

Zapisujemy równanie na wyrównane stężenie substancji osmotycznie czynnych:

$$\frac{n_{er}}{V_{er}-x} = \frac{n_{os}^{**}}{V_{os}+0,03+x}, \text{ gdzie } x \text{ oznacza objętość wymienionej wody w } [\text{dm}^3]. \quad (1)$$

Rozwiązując równanie otrzymujemy $x = 0,13 \text{ dm}^3$.

e. Względna zmiana objętości erytrocytów wynosi $0,13/1,68 = 0,077$. Oznacza to, że po podaniu elektrolitów w roztworze o stosunkowo niewielkiej objętości erytrocyty skurczą się o ok. 7,7%. Zmiana ta jest mniejsza niż 10%, a zatem nie spowoduje uszkodzenia komórek i nie zakłóci ich prawidłowego działania.

f. Szybkie podanie kroplówki z wody destylowanej spowodowałoby zwiększenie objętości krwi (wyłącznie osocza) o $0,5 \text{ dm}^3$ natomiast liczba moli substancji osmotycznie czynnych pozostanie taka sama: $n_{os} = V_{os} \cdot c_{os} = 296 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 2,32 \text{ dm}^3 = 687 \text{ mmol}$. Nowa objętość osocza wyniesie zatem $V_{os}^{\&} = 2,82 \text{ dm}^3$, a stężenie substancji osmotycznie aktywnych w osoczu spadnie do $c_{os}^{\&} = n_{os}/V_{os}^{\&} = 244 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Ciśnienie osmotyczne rozcieńczonego osocza względem wody wyniosłoby $\pi_{os}^{\&} = 6,29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, a względem erytrocytów $\Delta\pi^{\&} = (6,29 - 7,62) \cdot 10^5 \text{ Pa} = -1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

g. Liczba moli substancji osmotycznie czynnych w erytrocytach pozostaje taka jak obliczono w poleceniu **d**, $n_{er} = 497 \text{ mmol}$, a w osoczu, jak obliczono wyżej, $n_{os} = 687 \text{ mmol}$. Obliczając objętość wymienionej między erytrocytami i osoczem wody, y [dm^3], przyjmujemy tę samą konwencję jak w równaniu (1) i zastępujemy początkową objętość osocza przez $V_{os}^{\&}$:

$$\frac{n_{er}}{V_{er}-y} = \frac{n_{os}}{V_{os}^{\&}+y}, \quad (2)$$

Po podstawieniu odpowiednich wartości i rozwiązaniu równania (2) otrzymujemy $y = -0,21 \text{ dm}^3$. Wynik ten oznacza, że $0,21 \text{ dm}^3$ wody przepłynie z osocza do erytrocytów, czyli nastąpi zwiększenie ich objętości.

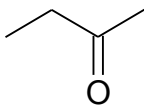
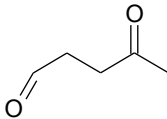
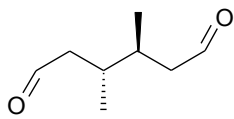
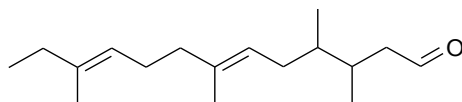
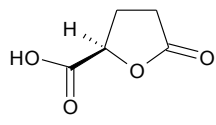
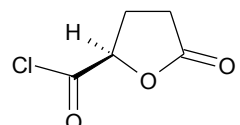
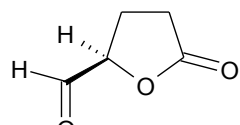
h. Względna zmiana objętości erytrocytów to $0,21 \text{ dm}^3/1,68 \text{ dm}^3 = 0,125$. Wynik ten oznacza wzrost objętości komórek o 12,5%. Ponieważ graniczna elastyczność komórek pozwala na ich rozciągnięcie o ok. 10%, powyższy wynik oznacza, że pomyłkowe podanie kroplówki z wody destylowanej mogłoby doprowadzić to pęknięcia erytrocytów (tzw. hemoliza) i znacznego pogorszenia się stanu zdrowia pacjenta, a nawet jego śmierci.

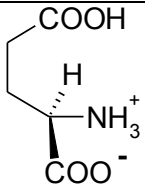
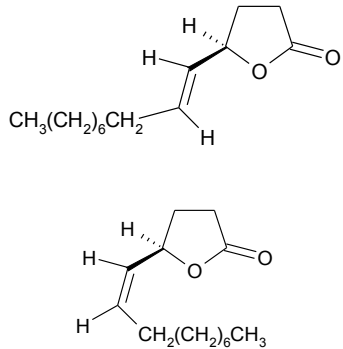
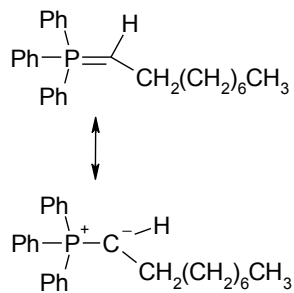
Punktacja:

a. Za obliczenie całkowitego stężenia jonów.	1 pkt.
Za podanie równania na ciśnienie osmotyczne i jego obliczenie.	1 pkt.
b. Za obliczenie całkowitego stężenia substancji osmotycznie czynnych (SOC).	1 pkt.
Za obliczenie stężenia organicznych SOC w osoczu.	1 pkt.
c. Za uwzględnienie wpływu zmiany objętości osocza na stężenie obecnych wcześniej	

w osoczu SOC.	2 pkt.
Za obliczenie nowego stężenia jonów i całkowitego stężenia SOC w osoczu.	1 pkt.
Za obliczenie ciśnienia osmotycznego osocza względem erytrocytów	1 pkt.
d. Za podanie poprawnego równania na równość stężeń.	2 pkt.
Za obliczenie objętości wymienionej wody.	1 pkt.
e. Za obliczenie względnej zmiany objętości erytrocytów.	1 pkt.
Za poprawny wniosek o niewystąpieniu uszkodzenia erytrocytów.	1 pkt.
f. Za obliczenie nowego stężenia SOC w osoczu.	2 pkt.
Za obliczenie ciśnienie osmotycznego osocza względem erytrocytów.	1 pkt.
g. Za poprawnie zapisane równanie i jego rozwiązanie.	2 pkt.
h. Za obliczenie względnej zmiany objętości.	1 pkt.
Za poprawny wniosek o możliwości pęknięcia erytrocytów.	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

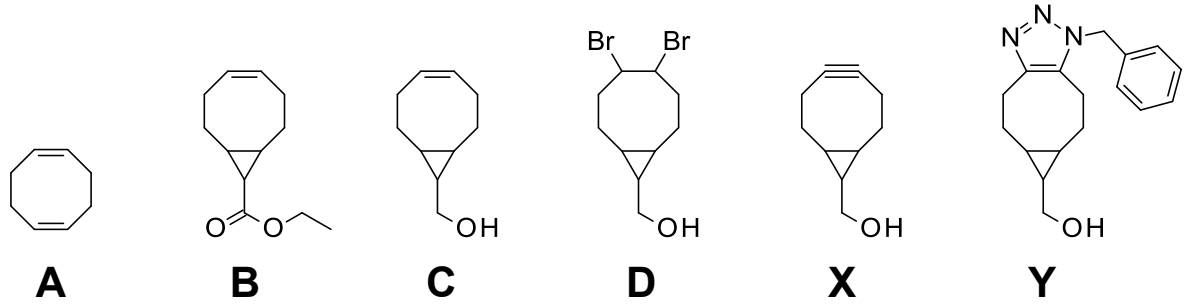
a. Związek A Obliczanie masy C i H $m_C = \frac{12,0 \times 0,748}{44,0} = 0,204 \text{ g} \quad m_H = \frac{2,0 \times 0,270}{18,0} = 0,03 \text{ g}$ Masa tlenu $0,250 \text{ g} - (0,204 \text{ g} + 0,03 \text{ g}) = 0,016 \text{ g}$ Liczba moli poszczególnych pierwiastków : C $0,204 / 12,0 = 0,017$; H $0,03 / 1,0 = 0,03$; O $0,016 / 16,0 = 0,001$ Stosunek atomowy w cząsteczce związku A C:H:O = $0,017 : 0,03 : 0,001 = 17:30:1$ Wzór sumaryczny związku A: C₁₇H₃₀O				
b.	B		C	
			D	
c.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}$ lub $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHO} \end{array}$			
	d. Związek A  bez uwzględnienia stereoizomerii (izomerów <i>E,Z</i> oraz <i>R,S</i>)			
e.	P kwas D-glutaminowy	R	S	T
				

				
U		f. formy związku X		
				

Punktacja:

a. Za podanie wzoru sumarycznego związku A . Za przedstawienie obliczeń uzasadniających wzór.	1 pkt. 2 pkt.
b. Za narysowanie wzorów szkieletowych związków B, C i D .	3×2 pkt. = 6 pkt.
c. Za narysowanie wzoru rzutowego Fischera jednego z enancjomerów związku D .	1 pkt.
d. Za przedstawienie struktury związku A bez uwzględnienia stereoizomerii E/Z oraz R/S.	2 pkt.
e. Za narysowanie wzorów szkieletowych z uwzględnieniem konfiguracji centrum stereogenicznego związków: P (w formie soli obojnaczej), S , T oraz dwóch izomerów związku U . Za narysowanie wzoru szkieletowego z uwzględnieniem konfiguracji centrum stereogenicznego związku R .	5×1 pkt. = 5 pkt. 2 pkt.
f. Za narysowanie wzoru jednej z form odczynnika X .	1 pkt.
RAZEM	20 pkt.

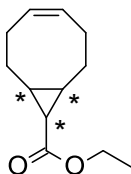
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.

A B C D X Y W przypadku błędów wynikających z nieprawidłowej identyfikacji struktury wcześniejszego związku należy przyznać 1 pkt (za każdą kolejną strukturę), o ile wynika ona z rozważanej reakcji i jest prawidłowa z chemicznego punktu widzenia.

b.

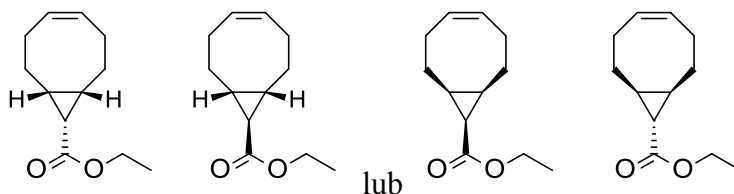
Napężenie pierścienia cyklooktynowego wynika z geometrii ugrupowania alkinowego – w przypadku pierścienia 8-członowego niemożliwe jest zachowanie liniowości wiązania potrójnego (kątów 180° pomiędzy atomami C_1, C_2, C_3 lub C_2, C_3, C_4 dla $C_1-C_2\equiv C_3-C_4$).

c. Asymetryczne atomy węgla w związku B:



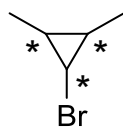
Nieoznaczenie któregośkolwiek z tych atomów – 0 pkt.

Pary diastereoizomerów związku B:

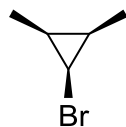


Ważne, aby atomy węgla pierścienia 8-członowego znajdowały się po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia 3-członowego. Za błędy w strukturze innego fragmentu cząsteczki należy przyznać połowę punktów (tak jak w wersji z 1-bromo-cis-2,3-dimetylocyklopropanem).

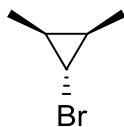
Wersja z 1-bromo-cis-2,3-dimetylocyklopropanem:



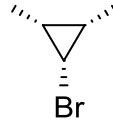
[0,5 pkt]



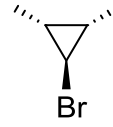
[1 pkt]



lub

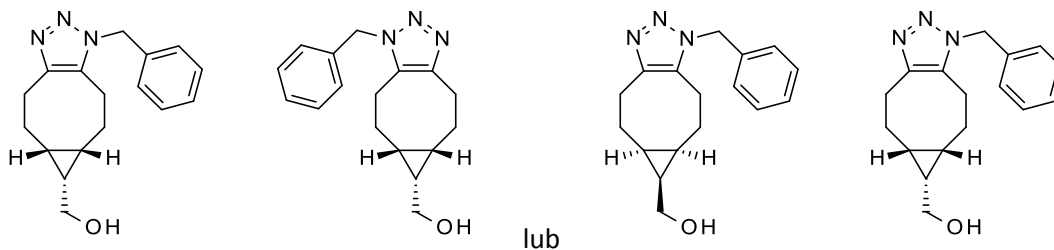


[1 pkt]



łącznie max. 1,5 pkt

d.



lub dowolna kombinacja konfiguracji atomów węgla z pierścienia cyklopropanowego (pod warunkiem, że atomy węgla pierścienia 8-członowego znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia 3-członowego).

Związki są enancjomerami.

Punktacja:

a. Za poprawne podanie wzorów związków A, B, C, D, X i Y.	6×2 pkt. = 12 pkt.
b. Za poprawne wyjaśnienie z czego wynika naprężenie pierścienia w związku X.	2 pkt.
c. Za poprawne narysowanie wzoru szkieletowego związku B i zaznaczenie centrów stereogenicznych. Za narysowanie (zaznaczając stereochemię tych atomów) wzorów obu diastereoizomerów związku B. W przypadku zastosowania <i>1-bromo-cis-2,3-dimetylocyklopropanu</i> – przyznawana jest połowa punktów	1 pkt. 2× pkt. = 2 pkt.
d. Za poprawne narysowanie obu stereoizomerów związku Y. Za określenie rodzaju izomerii.	2×1 pkt. = 2 pkt. 1 pkt.
RAZEM	20 pkt.