



---

# ETAP I

## 23.11.2019

### *Zadania teoretyczne*

---

#### ZADANIE 1

##### **Rozpuszczalność**

Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków można opisać ilościowo za pomocą stężeniowego iloczynu rozpuszczalności  $K_{so}$ , który jest podstawową wielkością opisującą równowagi rozpuszczania w roztworach rozcieńczonych.

Na podstawie wartości iloczynu rozpuszczalności można obliczyć równowagową rozpuszczalność molową,  $S$ , która (w  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) wyraża ilość moli rozpuszczonej substancji zawartej w jednym  $\text{dm}^3$  jej nasyconego roztworu.

Danych jest siedem soli trudno rozpuszczalnych w wodzie: fosforan(V) wapnia, jodek srebra(I), jodan(V) ołowiu(II), arsenian(V) kobaltu(II), jodek rtęci(II), siarczan(VI) baru i fluorek magnezu. Ujemne logarytmy dziesiętne z ich iloczynów rozpuszczalności są następujące:

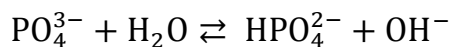
$$\begin{array}{llll} pK_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}=32,7 & pK_{\text{AgI}}=16,1 & pK_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2}=12,4 & pK_{\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2}=28,2 \\ pK_{\text{HgI}_2}=28,5 & pK_{\text{BaSO}_4}=10,0 & pK_{\text{MgF}_2}=10,3 & \end{array}$$

*Uwaga: W rozwiązaniach należy pominąć reakcje uboczne (np. protolizy), o ile nie jest to podane w poleceniu. W rozpatrywanych przykładach należy pominąć współczynniki aktywności, czyli posługiwać się stężeniami.*

##### **Polecenia:**

- (3,5 m.) Zapisz wyrażenia na iloczyny rozpuszczalności dla każdej z wymienionych soli.
- (8 m.) Oblicz rozpuszczalności molowe podanych soli w wodzie i uszereguj dane substancje zgodnie z rosnącą rozpuszczalnością.
- (6 m.) Porównaj iloczyny rozpuszczalności ( $K_{so}$ ) i obliczone rozpuszczalności molowe ( $S$ ) podanych soli. Czy szeregowi substancji ułożonych według rosnących rozpuszczalności molowych ( $S$ ), obliczonych w pkt. **b**, odpowiada taka sama kolejność ich iloczynów rozpuszczalności? Jeśli nie, to wyjaśnij, w przypadku których soli i dlaczego można wprost z szeregu iloczynów rozpuszczalności wnioskować o szeregu rozpuszczalności molowych? Odpowiedź zilustruj przykładowymi rozważaniami dla dwóch par z podanego wyżej zestawu soli.

Na rozpuszczalność soli mogą mieć wpływ inne substancje obecne w roztworze, w tym także wywołujące reakcje uboczne. Przykładem jest **efekt wspólnego jonu**, który ma miejsce w przypadku wprowadzenia do roztworu substancji zawierającej przynajmniej jeden wspólny jon z solą trudno rozpuszczalną. Z kolei przykładem reakcji ubocznej wpływającej na rozpuszczalność soli jest reakcja hydrolizy. Dla fosforanów(V) przebiega ona zgodnie z równaniem:



**d.** (7,5 m.) Oblicz rozpuszczalność molową siarczanu(VI) baru w roztworze siarczanu(VI) sodu o stężeniu  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Porównaj otrzymane wyniki z rozpuszczalnością siarczanu(VI) baru w czystej wodzie.

*Przedstaw dokładnie sposób prowadzenia obliczeń. Jeśli uznasz to w danym przypadku za uzasadnione, możesz skorzystać z przybliżenia upraszczającego obliczenia, tzn. równanie II stopnia uprościć do przybliżonego równania I stopnia.*

**e.** (1 m.) Podaj, czy przytoczona reakcja hydrolizy fosforanu(V) zwiększa czy zmniejsza rozpuszczalność soli zawierającej dany anion.

**f.** (1 m.) Czy dodatek mocnego kwasu do roztworu wpłynie na rozpuszczalność molową soli fosforanowej? Jeżeli tak, to sprecyzuj czy zmaleje, czy wzrośnie. Odpowiedzi uzasadnij.

## ZADANIE 2

### **Rozkład soli**

Przeprowadzono badania dwóch soli zawierających w swoich składach takie same tlenowe aniony siarki. Związkiem **A** była bezwodna sól sodowa, natomiast związkiem **B** uwodniona sól cynkowa.

W kolbie miarowej o objętości  $100,0 \text{ cm}^3$  umieszczono  $2,52 \text{ g}$  bezwodnej soli **A**, rozpuszczono w niewielkiej ilości wody destylowanej, uzupełniono kolbę wodą do kreski i wymieszano. Otrzymano roztwór **R1** o odczynie lekko zasadowym, odbarwiający roztwór nadmanganianu potasu. Na podstawie wykonanego oznaczenia stwierdzono, że do całkowitego przereagowania  $50,0 \text{ cm}^3$  roztworu **R1** zużyto  $35,2 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{KMnO}_4$  o stężeniu  $0,1136 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  w środowisku kwasu siarkowego(VI).

W tyglu umieszczono próbkę związku **A** i wyprażono go w temperaturze około  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  w atmosferze beztlenowej. Masa tygla nie uległa zmianie, ale wśród produktów reakcji dysproporcjonacji *red-ox* zidentyfikowano dwie nowe sole **A1** oraz **A2**. Oba związki były dobrze rozpuszczalne w wodzie, a w reakcji mieszaniny z mocnym kwasem wydzielał się gaz o bardzo nieprzyjemnym zapachu. Stwierdzono także, że roztwór soli **A1** reaguje z azotanem(V) ołowiu(II) dając czarny osad, natomiast w reakcji roztworu związku **A2** z  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  powstaje biały osad, który występuje także w każdym akumulatorze kwasowo-ołowiowym.

W drugim tyglu umieszczono związek **B** i próbkę wyprażono w temperaturze  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  w atmosferze beztlenowej. Masa próbki zmniejszyła się o  $55,2 \text{ \%}_{\text{wag.}}$ . W produktach rozkładu zidentyfikowano

tylko związek **B1** o barwie białej, zawierający proste aniony o budowie izoelektronowej z anionami soli **A1**. Ogrzewaniu soli **B** towarzyszyło wydzielanie się gazu **X** o intensywnym, drażniącym zapachu. Produkty gazowe powstające podczas ogrzewania przepuszczono przez roztwór NaOH o stężenie około  $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Z zatężonego roztworu wykrystalizowano następnie kryształy związku **A**.

### Polecenia:

- a. (4 m.) Podaj wzory i nazwy soli **A1** oraz **A2**. Odpowiedź uzasadnij podając równania reakcji (w formie jonowo-cząsteczkowej) pomiędzy roztworami zawierającymi aniony tych soli z roztworem azotanu(V) ołowiu(II).
- b. (2 m.) Podaj równanie reakcji rozkładu soli **A**.
- c. (3 m.) Zapisz, w formie jonowej, równanie reakcji zachodzącej pomiędzy roztworem soli **A** z nadmanganianem potasu przebiegającej w środowisku kwasu siarkowego(VI).
- d. (3 m.) Potwierdź wzór soli **A** obliczeniami.
- e. (1 m.) Zidentyfikuj gaz **X** powstający w wyniku rozkładu soli **B**.
- f. (3 m.) Podaj wzór soli **B**, a odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- g. (4 m.) Porównaj budowę przestrzenną cząsteczki gazu **X** oraz anionu soli **B**. Narysuj ich wzory elektronowe z zaznaczeniem struktur rezonansowych (jeśli występują).
- h. (4 m.) Oblicz skład mieszaniny (w % wagowych) składającej się ze związków **A** oraz **B** wiedząc, że ubytek masy towarzyszący jej rozkładowi termicznemu w temperaturze  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  wynosi 36,4%.

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

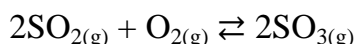
H – 1,008; O – 16,00; Na – 22,99; S – 32,07; Zn – 65,39

### ZADANIE 3

#### *Równowaga chemiczna tlenków siarki w fazie gazowej*

Trójtlenek siarki (tlenek siarki (VI)) jest głównym substratem w reakcji otrzymywania kwasu siarkowego (VI). Tlenek ten otrzymuje się w reakcji utleniania dwutlenku siarki w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora, którym jest tlenek wanadu (ciało stałe).

W reaktorze o objętości  $0,1 \text{ m}^3$  zmieszano 4,0 mole  $\text{SO}_2$ , 2,0 mol  $\text{O}_2$  oraz tlenek wanadu (pomijalnie mała objętość). Po ustaleniu się równowagi reakcji:



w temperaturze  $T = 1200 \text{ K}$  całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło  $p_1 = 5,0 \text{ bar}$ .

### Polecenia:

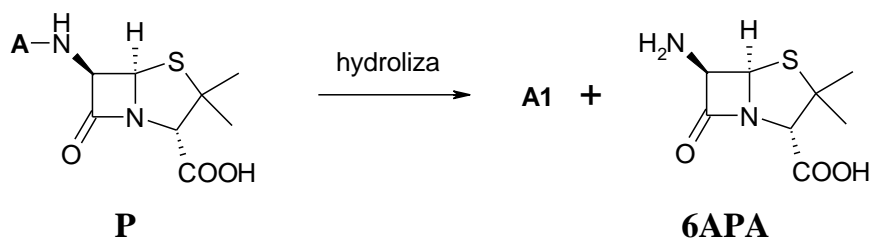
- (3 m.) Oblicz całkowite ciśnienie początkowe w reaktorze przed rozpoczęciem reakcji (w temperaturze  $T = 1200 \text{ K}$ ). Wynik zaokrąglaj do 0,1 bar.
- (2 m.) Podaj czy po ustaleniu się równowagi w reaktorze ciśnienie uległo zmianie (nie uległo zmianie/ wzrosło/zmalowało)? Odpowiedź uzasadnij.
- (3 m.) Oblicz liczbę moli każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.
- (3 m.) Oblicz ciśnienia cząstkowe każdego z gazów w stanie równowagi. Wynik zaokrąglaj do 0,1 bar.
- (1 m.) Zapisz wyrażenie na bezwymiarową ciśnieniową stałą równowagi ( $K_p$ ) dla reakcji otrzymywania trójtlenku siarki.
- (2 m.) Oblicz wartość  $K_p$ . Wynik zaokrąglaj do 0,1.
- (2 m.) Do reaktora wprowadzono dodatkowo 8,0 moli helu. Całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wyniosło  $p_2 = 13,0 \text{ bar}$ . Oblicz liczbę moli  $\text{SO}_3$  w stanie równowagi po wprowadzeniu helu. Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.
- (2 m.) Oblicz liczbę moli  $\text{SO}_3$  w stanie równowagi, gdyby zamiast 8,0 moli helu wprowadzono 8,0 moli tlenu. W tym przypadku całkowite ciśnienie otrzymanej mieszaniny gazów wynosi  $p_3 \approx 12,5 \text{ bar}$ . Wynik zaokrąglaj do 0,1 mola.

Przyjmij, że gazy użyte w reakcji zachowują się jak gazy doskonałe i ciśnienie standardowe wynosi  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

### ZADANIE 4

#### *Struktura antybiotyku*

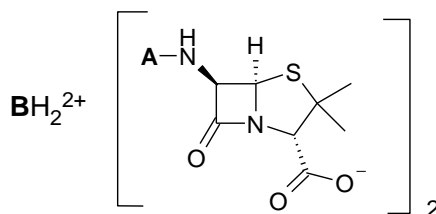
W wyniku enzymatycznej hydrolizy antybiotyku **P** powstał związek **A1** oraz kwas 6-amino-penicylanowy (**6APA**).



### Polecenia:

- (4 m.) Przedstaw wzór sumaryczny związku **A1** zbudowanego z węgla, wodoru i tlenu wiedząc, że gdy próbkę 0,34 g tego związku poddano spalaniu, otrzymano 0,88 g  $\text{CO}_2$  oraz 0,18 g  $\text{H}_2\text{O}$ , a jego masa cząsteczkowa jest mniejsza od  $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Wzór uzasadnij przedstawiając obliczenia.

- b.** (4 m.) Przedstaw wzory wszystkich izomerycznych związków o wzorze sumarycznym określonym w punkcie **a.** tego zadania, które:
- nie reagują z wodą bromową;
  - ulegają reakcji z  $\text{HNO}_3$  w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - w obecności kwasu reagują z metanolem w stosunku równo molowym.
- c.** (2 m.) Przedstaw wzory produktów utlenienia ( $\text{KMnO}_4$ , podwyższona temperatura) izomerów z punktu **b.** Produkt o najmniejszej masie cząsteczkowej powstaje w wyniku utleniania związku **A1**.
- d.** (2 m.) Znając wzór związku **A1** przedstaw pełny wzór antybiotyku **P**.
- e.** (2 m.) Ile centrów stereogenicznych jest w strukturze antybiotyku **P**? Zaznacz je gwiazdką na wzorze z punktu **d.**
- f.** (1 m.) Jakiego rodzaju wiązanie łączy resztę **A** z pozostałą częścią cząsteczki antybiotyku **P**?
- g.** (2 m.) Jakie jeszcze jedno wiązanie w cząsteczce antybiotyku **P** łatwo ulega hydrolizie?
- h.** (3 m.) Przedłużone działanie antybiotyku **P** uzyskuje się przez aplikowanie go w formie soli utworzonej z pochodną 1,2-diaminoetanu, o strukturze:



Przedstaw budowę związku **B** wiedząc, że jest związkiem symetrycznym o masie cząsteczkowej  $240,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , zbudowanym z węgla, wodoru oraz azotu, stosunek liczby atomów węgla do liczby atomów wodoru wynosi 4:5. Związek **B** ulega reakcji z  $\text{HNO}_3$  w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i można otrzymać go w wyniku alkirowania 1,2-diaminoetanu.

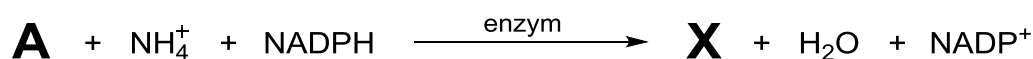
W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

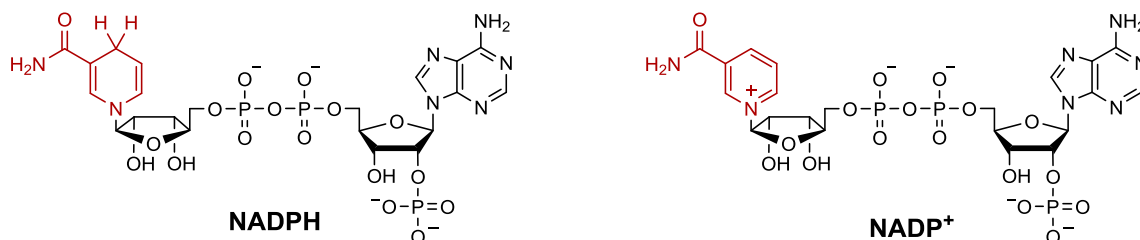
C – 12,01; H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00.

### ZADANIE 5

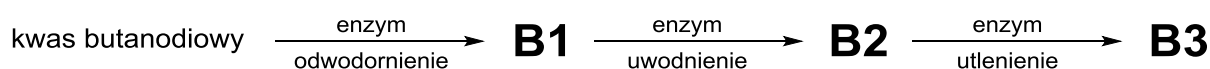
#### **Biosynteza aminokwasów oczami chemika**

Pewien naturalny aminokwas **X** jest głównym źródłem grupy aminowej do syntezy pozostałych aminokwasów w organizmach żywych. Aminokwas ten powstaje m.in. w wyniku reakcji związku **A** z jodem  $\text{NH}_4^+$ , a następnie redukcji katalizowanej przez odpowiedni enzym (zwany aminotransferazą). W reakcji tej reduktorem jest cząsteczka NADPH, która utlenia się do  $\text{NADP}^+$  (cząsteczki tego typu, wiążące się z enzymem i niezbędne do jego aktywności, nazywamy *koenzymami*).

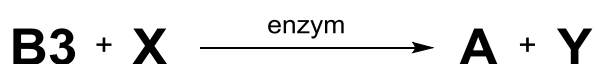




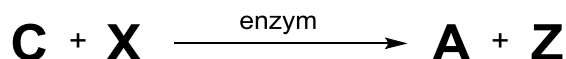
Związek **A** jest produktem pośrednim w cyklu kwasu cytrynowego (tzw. cykl Krebsa), złożonym w formie niezjonizowanej z węgla (41,11%<sub>wag.</sub>), tlenu (54,75%<sub>wag.</sub>) oraz wodoru i jest homologiem innego ważnego prekursora aminokwasów – związku **B3**, który również bierze udział w cyklu Krebsa, gdzie powstaje w trzech etapach (odwodornienie, uwodnienie, utlenienie) z kwasu butanodiowego (butanodiowego). Związek **B3** można otrzymać w laboratorium chemicznym np. przez katalityczne uwodnienie kwasu acetylenodikarboksylowego. Związek **B1** odbarwia wodę bromową.



Związek **B3** w reakcji z aminokwasem **X** w obecności odpowiedniego enzymu daje związek **A** oraz aminokwas **Y**:



W analogicznej reakcji ze związku **C** powstaje aminokwas **Z** o następującym składzie pierwiastkowym: 40,44%<sub>wag.</sub> C; 35,91%<sub>wag.</sub> O; 15,72%<sub>wag.</sub> N; 7,92%<sub>wag.</sub> H.



### Polecenia:

- (8 m.) Narysuj wzory związków **A**, **B1**, **B2**, **B3**, **C**, **X**, **Y** oraz **Z** (bez uwzględniania konfiguracji absolutnej asymetrycznych atomów; możesz przedstawić dowolny sensowny fizycznie stan protonacyjny).
- (7 m.) Przedstaw strukturę enancjomerów *D* oraz *L* aminokwasów **X**, **Y** i **Z** w projekcji Fischera i zaznacz symbolem **(N)**, które z nich występują w naturalnych białkach.
- (2 m.) Podaj, które z etapów enzymatycznego przekształcenia kwasu butanodiowego do związku **B3** są procesami redoks – która forma koenzymu (utleniona czy zredukowana) występuje po stronie substratów?
- (3 m.) Zapisz równania reakcji dysocjacji kwasowo-zasadowej aminokwasu **Z**, wychodząc z roztworu o odczynie kwasowym, przez obojętny, do zasadowego.

**Uwaga:** Jeśli nie potrafisz zidentyfikować aminokwasów **X**, **Y**, **Z**, wykonaj polecenia **b.** i **d.** dla dowolnych naturalnych aminokwasów (z wyjątkiem glicyny) – za poprawną odpowiedź otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.

### **Ocenianie zadań:**

**Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.**

$$\text{Liczba Punktów} = \frac{\text{liczba zdobytych "marek"}}{\text{liczba maksymalna "marek"}} \times 20 \text{ pkt.}$$

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

**CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut**