

Zadania teoretyczne

Zestaw problemów teoretycznych składa się z 35 zadań (pytań) podzielonych na cztery części tematyczne: A – chemię ogólną, B – fizyczną, C – organiczną i D – nieorganiczną¹.

CZĘŚĆ A: Chemia Ogólna

PYTANIE 1

Molowa rozpuszczalność s (mol dm^{-3}) $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ rozważana jako funkcja iloczynu rozpuszczalności K_{s0} tej słabo rozpuszczalnej soli toru dana jest równaniem:

- (a) $s = (K_{s0}/128)^{1/4}$ (b) $s = (K_{s0}/256)^{1/5}$ (c) $s = 256 K_{s0}^{1/4}$
(d) $s = (128 K_{s0})^{1/4}$ (e) $s = (256 K_{s0})^{1/5}$ (f) $s = (K_{s0}/128)^{1/5} / 2$

PYTANIE 2

Które z poniższych równań musi być użyte do dokładnego obliczenia $[\text{H}^+]$ w wodnym roztworze HCl o dowolnym stężeniu c_{HCl} ? ($K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$

PYTANIE 3

Masa molowa glukozy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) wynosi 180 g mol^{-1} , natomiast N_A jest liczbą Avogadra. Które z poniższych stwierdzeń **nie jest** poprawne?

- (a) wodny roztwór glukozy o stężeniu $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ przygotowuje się przez rozpuszczenie 90 g glukozy w wodzie tak, aby uzyskać 1000 cm^3 roztworu .
(b) 1,00 mmol glukozy ma masę 180 mg.
(c) w 0,0100 mola glukozy zawarte jest $0,0100 \times 24 \times N_A$ atomów.
(d) 90,0 g glukozy zawiera $3 \times N_A$ atomów węgla.
(e) 100 cm^3 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu glukozy zawiera 18 g glukozy.
-

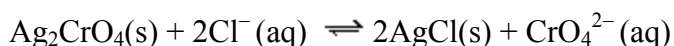
PYTANIE 4

Jeżeli gęstość ciekłego związku **B** wynosi ρ (g cm^{-3}), M jest jego masą molową (g mol^{-1}), a N_A jest liczbą Avogadro, to liczba cząsteczek związku **B** w 1 dm^3 tego związku wynosi:

- (a) $(1000 \times \rho) / (M \times N_A)$ (b) $(1000 \times \rho \times N_A) / M$
(c) $(N_A \times \rho) / (M \times 1000)$ (d) $(N_A \times \rho \times M) / 1000$

PYTANIE 5

Stała równowagi reakcji:



opisana jest równaniem:

- (a) $K = K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{s0}(\text{AgCl})^2$ (b) $K = K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) K_{s0}(\text{AgCl})^2$ (c) $K = K_{s0}(\text{AgCl}) / K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
(d) $K = K_{s0}(\text{AgCl})^2 / K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ (e) $K = K_{s0}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{s0}(\text{AgCl})$

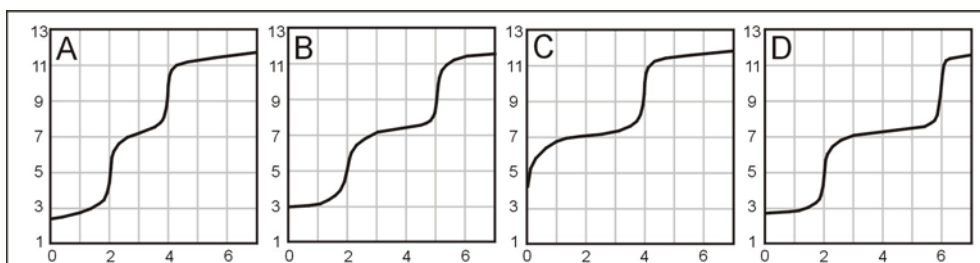
PYTANIE 6

Ile cm^3 $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu NaOH trzeba dodać do $100,0 \text{ cm}^3$ $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu H_3PO_4 , aby otrzymać bufor fosforanowy o pH około 7,2 ? (Wartości $\text{p}K_a$ dla H_3PO_4 są następujące: $\text{p}K_{a1} = 2,1$, $\text{p}K_{a2} = 7,2$, $\text{p}K_{a3} = 12,0$):

- (a) $5,0 \text{ cm}^3$ (b) $10,0 \text{ cm}^3$ (c) $15,0 \text{ cm}^3$ (d) $20,0 \text{ cm}^3$

PYTANIE 7

Roztwory zawierające H_3PO_4 i/lub NaH_2PO_4 były miareczkowane mianowanym roztworem mocnej zasady. Dopasuj składy tych roztworów do odpowiednich krzywych miareczkowania (pH w funkcji objętości titranta) pokazanych na poniższych rysunkach (dla H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,1$, $\text{p}K_{a2} = 7,2$, $\text{p}K_{a3} = 12,0$).



Objętość titranta (cm³)

(a) Próbka zawiera tylko H₃PO₄.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

(b) Próbka zawiera obie substancje w stosunku molowym H₃PO₄ : NaH₂PO₄ = 2:1.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

(c) Próbka zawiera obie substancje w stosunku molowym H₃PO₄ : NaH₂PO₄ = 1:1.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

PYTANIE 8

Układ paliwo/utleniacz składający się z N,N-dimetylohydrazyny (CH₃)₂NNH₂ i N₂O₄ (obu substancji w stanie ciekłym) jest zwykle stosowany jako źródło napędu w pojazdach kosmicznych. Składniki są mieszane stechiometrycznie, tak że produktami reakcji są jedynie N₂, CO₂ i H₂O (wszystkie te substancje są gazami w warunkach przebiegu reakcji). Ile moli gazów tworzy się z 1 mola (CH₃)₂NNH₂?

(a) 8 (b) 9 (c) 10 (d) 11 (e) 12

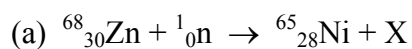
PYTANIE 9

Całkowita elektroliza 1 mola wody wymaga przepływu ładunku (F jest stałą Faradaya):

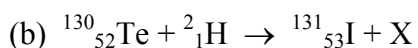
(a) $1F$ (b) $(4/3)F$ (c) $(3/2)F$ (d) $2F$ (e) $3F$

PYTANIE 10

Zidentyfikuj cząstkę X w każdej z następujących reakcji jądrowych:



alfa, beta, gamma, neutron



alfa, beta, gamma, neutron



PYTANIE 11

W kalorymetrze zmieszano $10,0 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu HCl i $10,0 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu NaOH (oba roztwory miały tę samą temperaturę). Zaobserwowano wzrost temperatury ΔT . Oszacuj wzrost temperatury, gdy zamiast $10,0 \text{ cm}^3$ użyje się $5,0 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworu NaOH. Straty termiczne są zanedbywalne, a ciepła właściwe obu roztworów należy przyjąć jako jednakowe.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$ (b) $(2/3) \times \Delta T$ (c) $(3/4) \times \Delta T$ (d) ΔT

PYTANIE 12

Naturalny antymon składa się z następujących 2 trwałych izotopów: ^{121}Sb , ^{123}Sb . Naturalny chlor składa się z następujących 2 trwałych izotopów: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Naturalny wodór składa się z następujących 2 trwałych izotopów: ^1H , ^2H . Ile pików można się spodziewać w widmie spektroskopii masowej niskiej rozdzielczości dla fragmentu SbHCl^+ ?

- (a) 4 (b) 5 (c) 6 (d) 7 (e) 8 (f) 9

PYTANIE 13

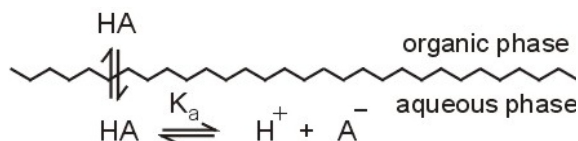
1. Najmniejszy kąt dyfrakcji monochromatycznej wiązki promieni X wynosi w pewnym eksperymencie $11,5^\circ$. Opierając się na tej informacji należy oczekiwać, że ugięcie drugiego rzędu wiązki promieni X na powierzchni kryształu nastąpi pod kątem:

- (a) $22,0^\circ$ (b) $22,5^\circ$ (c) $23,0^\circ$

- (d) $23,5^\circ$ (e) $24,0^\circ$ (f) $24,5^\circ$

PYTANIE 14

Niezdysocjowana forma słabego kwasu organicznego HA może być ekstrahowana z warstwy wodnej przez rozpuszczalnik niemieszający się z wodą, jak pokazano na poniższym rysunku:



Następujące stwierdzenia dotyczące tego procesu ekstrakcji są prawdziwe (T) lub nie (N):

- | | | |
|---|---|---|
| (a) Stała podziału (K_D) kwasu HA zależy od pH fazy wodnej. | T | N |
| (b) HA może być skutecznie ekstrahowany tylko z kwaśnego roztworu wodnego | T | N |
| (c) Współczynnik ekstrakcji (D) kwasu HA zależy od pH fazy wodnej. | T | N |
| (d) Współczynnik ekstrakcji (D) kwasu HA zależy głównie od jego stężenia. | T | N |

PYTANIE 15

Następujące stwierdzenia dotyczące prawa Beera są prawdziwe (T) lub nie (N) :

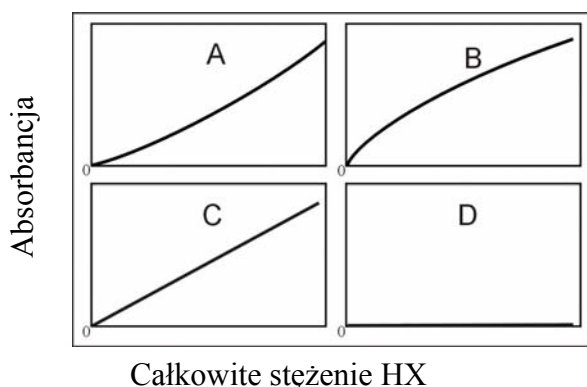
- | | | |
|---|---|---|
| (a) Absorbancja jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej. | T | N |
| (b) Absorbancja jest liniowo zależna od długości fali padającego światła. | T | N |
| (c) Logarytm transmitancji jest proporcjonalny do stężenia substancji absorbującej | T | N |
| (d) Transmitancja jest odwrotnie proporcjonalna do logarytmu absorbancji. | T | N |
| (e) Transmitancja jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej | T | N |

PYTANIE 16

Oblicz odpowiednią długość fali (w nm) dla promieniowania monochromatycznego o następujących parametrach:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| (a) 3000 \AA | <input type="text" value="150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm"/> |
| (b) $5 \times 10^{14} \text{ Hz}$ | <input type="text" value="150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm"/> |
| (c) 2000 cm^{-1} | <input type="text" value="150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm"/> |
| (d) $2 \times 10^6 \text{ GHz}$ | <input type="text" value="150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm"/> |

PYTANIE 17



Zmierzono absorbancje roztworów słabego kwasu HX. Dopasuj krzywe podane na rysunku do krzywych oczekiwanych dla następujących sytuacji:

- (a) Użyto czystych wodnych roztworów kwasu HX. Absorbują tylko niezdysocjowane postaci HX.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

- (b) Użyto czystych wodnych roztworów kwasu HX. Absorbują tylko postaci anionowe X^- .

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

- (c) Wszystkie roztwory HX zawierają nadmiar mocnej zasady. Absorbują tylko niezdysocjowane postaci HX.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

- (d) Wszystkie roztwory HX zawierają nadmiar mocnego kwasu. Absorbują tylko niezdysocjowane postaci HX.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

- (e) Użyto czystych wodnych roztworów kwasu HX. Absorbują obie postaci: HX i X^- . Pomiary wykonano przy takiej długości fali, że absorbancje molowe X^- i HX są równe i różne od zera.

Krzywa A, Krzywa B, Krzywa C, Krzywa D

PYTANIE 18

Który z następujących kwasów jest najmocniejszy?

-
- (a) kwas chlorowy(VII), HClO_4 (b) kwas chlorowy(V) , HClO_3
- (c) kwas chlorowy(III), HClO_2 (d) kwas chlorowy(I) , HClO
- (e) Wszystkie kwasy są jednakowo mocne, ponieważ wszystkie zawierają chlor

PYTANIE 19

Który typ struktury opisuje najlepiej układ krystalograficzny żelaza, charakteryzujący się liczbą koordynacyjną 8 ?

- (a) regularny (prymitywny) (b) regularny, przestrzennie centrowany
- (c) regularny, najgęściej upakowany (d) heksagonalny, najgęściej upakowany
- (e) żaden z powyższych

PYTANIE 20

Który z poniższych pierwiastków ma najwyższą trzecią energię jonizacji?

- (a) B (b) C (c) N (d) Mg (e) Al

•

PYTANIE 21

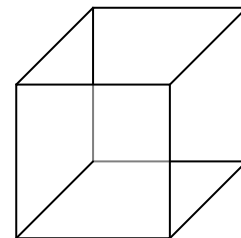
Który z pierwiastków drugiego okresu ma 6 pierwszych energii jonizacji (IE - wyrażonych w eV) takich, jak podano na poniższej liście?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- (a) B (b) C (c) N (d) O (e) F

PYTANIE 22

Metaliczne srebro ma sieć regularną płasko centrowaną (fcc : *face-centered cubic*).



- Narysuj komórkę elementarną sieci fcc.
- Ile atomów zawartych jest w komórce elementarnej sieci fcc ?
- Zmierzona gęstość srebra wynosi $10,5 \text{ g cm}^{-3}$. Jaka jest długość każdej krawędzi komórki elementarnej ?
- Jaki jest promień atomowy atomów srebra w kryształach?

PYTANIE 23

Czy następujące stwierdzenia są prawdziwe (T) czy nie (N) ?

- HF wrze w wyższej temperaturze niż HCl. T N
- HBr wrze w niższej temperaturze niż HI T N
- Czysty HI może być otrzymany w reakcji stężonego kwasu siarkowego z KI.
T N
- Roztwory amoniaku są roztworami buforowymi ponieważ zawierają sprzężone pary: $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$. T N
- Czysta woda w temp. 80°C ma odczyn kwasowy. T N
- Podczas elektrolizy wodnego roztworu KI z użyciem elektrod grafitowych, pH w pobliżu katody jest mniejsze od 7. T N

PYTANIE 24

W pewnych warunkach stężenia i temperatury, HNO_3 reaguje z Zn, a produktami redukcji są NO_2 i NO w stosunku molowym 1:3. Ile moli HNO_3 zużywa się na 1 mol Zn ?

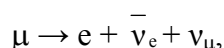
- (a) 2,2 (b) 2,4 (c) 2,6 (d) 2,8 (e) 3,0 (f) 3,2

CZĘŚĆ B: CHEMIA FIZYCZNA

PYTANIE 25: Mion

Mion (μ) jest cząstką elementarną z rodziny leptonów, która ma taki sam ładunek i takie same właściwości magnetyczne jak elektron, ale inną masę. Ponadto mion jest nietrwały, tzn. ulega rozpadowi na inne cząstki w czasie rzędu mikrosekund po jego utworzeniu. W niniejszym zadaniu spróbujesz wyznaczyć masę mionu na podstawie dwóch różnych postępowań.

a) Najbardziej znaną samorzutną reakcją rozpadu mionu jest:



gdzie $\bar{\nu}_e$ jest antineutrinem elektronowym, a ν_μ - neutrinem mionowym. W przypadku opisywanego tu eksperymentu, wykorzystującego mion stacjonarny (nieruchomy), cząstki $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$, unoszą ze sobą całkowitą energię $2,000 \times 10^{-12}$ J, a elektron porusza się z energią kinetyczną $1,4846 \times 10^{-11}$ J. Wyznacz masę mionu

b) W wielu eksperymentach badano spektroskopowo atomy, które wychwyciły mion zamiast elektronu. Te egzotyczne atomy tworzą się w rozmaitych stanach wzbudzonych. Przejście od trzeciego stanu wzbudzonego do pierwszego stanu wzbudzonego atomu składającego się z jądra ^1H i przyłączonego do niego mionu odpowiadało długości fali 2615 nm. Wyznacz masę mionu.

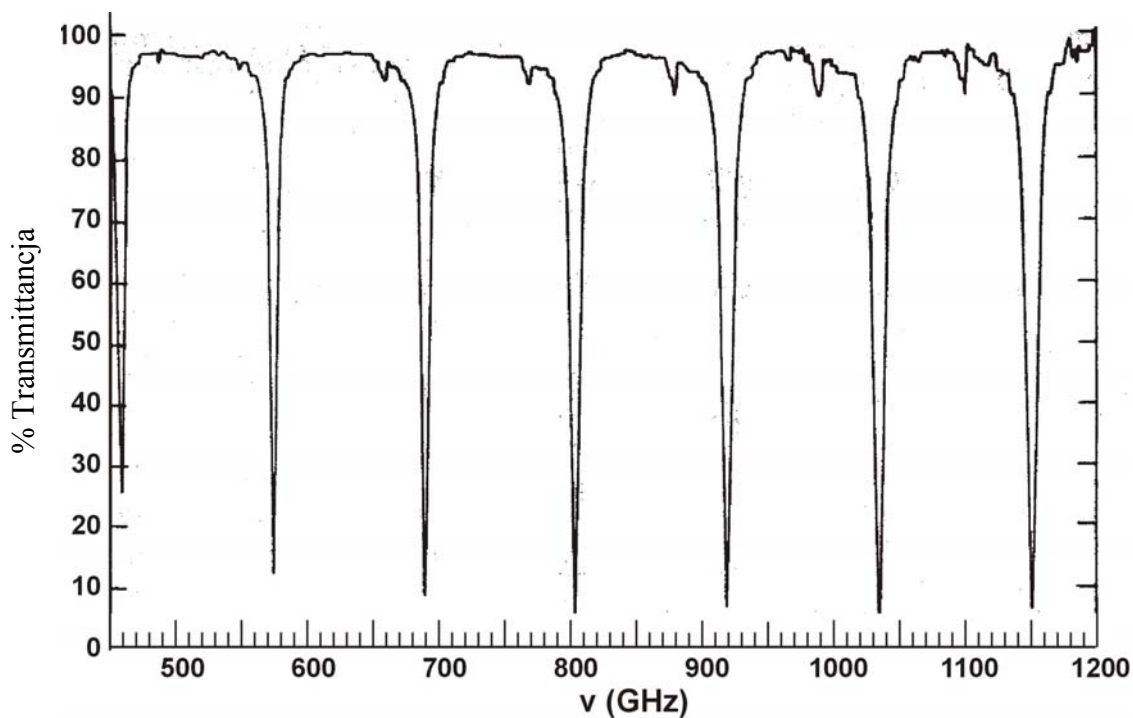
PYTANIE 26: Widmo CO

Poziomy energii rotacyjnej dwuatomowej cząsteczki są zadawalająco opisywane wzorem $E_J = BJ(J+1)$, gdzie J jest kwantową liczbą rotacyjną cząsteczki, a B jej stałą rotacyjną. B jest funkcją masy zredukowanej μ oraz długości wiązania R danej cząsteczki i wyraża się następującym wzorem:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

W ogólnym przypadku, przejścia spektroskopowe pojawiają się, gdy energia fotonu $h\nu$ jest równa różnicy energii między odpowiednimi stanami cząsteczki (czyli gdy $h\nu = \Delta E$). Obserwowane przejścia rotacyjne występują między sąsiednimi poziomami rotacyjnymi, zatem $\Delta E = E_{J+1} - E_J =$

$2B(J+1)$. W konsekwencji, kolejne przejścia rotacyjne, które pojawiają się w widmie (takim jak niżej) spełniają równość : $h(\Delta\nu) = 2B$.

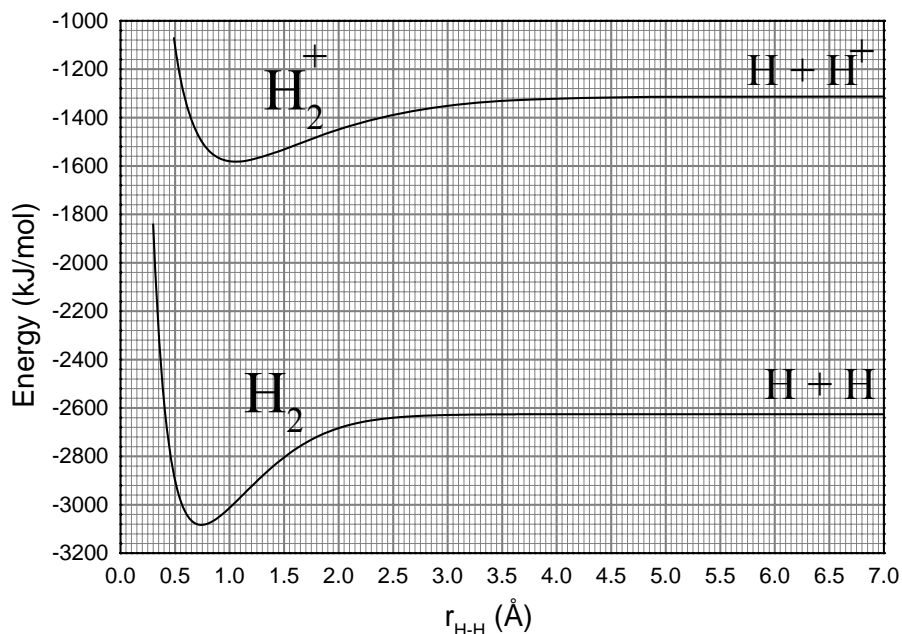


Na podstawie powyższego widma wyznacz następujące wielkości dla $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, wyrażając je w odpowiednich jednostkach:

- a) $\Delta\nu$
- b) B
- c) R

PYTANIE 27: Cząsteczka wodoru

Na poniższym wykresie przedstawione są krzywe energii potencjalnej cząsteczki H_2 i jej kationu H_2^+ .



Na podstawie danych z wykresu odpowiedz na następujące pytania, podając wartości liczbowe z użyciem odpowiednich jednostek:

1. Jakie są długości wiązań (odpowiadające stanowi równowagi) cząsteczek H_2 i H_2^+ ?
2. Jakie są energie wiązań H_2 i H_2^+ ?
3. Jaka jest energia jonizacji cząsteczki H_2 ?
4. Jaka jest energia jonizacji atomu H ?
5. Jaka będzie prędkość oderwanego od H_2 elektronu tworzącego się w wyniku jonizacji tej cząsteczki za pomocą promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości $3,9 \cdot 10^{15}$ Hz ?
(Zaniedbaj energię oscylacyjną cząsteczki H_2).

PYTANIE 28: Krioskopia

Chemicy często potrzebują łaźni do prowadzenia procesów w temperaturach niższych od temperatury krzepnięcia wody ($0\text{ }^\circ\text{C}$), a zarazem znacznie wyższej od temperatury sublimacji CO_2 ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). W tym celu mieszają powstający z wody lód (otrzymany w jego temperaturze topnienia) z NaCl . W zależności od użytych proporcji można uzyskać obniżenie temperatury do $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Przygotowujemy łaźnię chłodzącą mieszając 1 kg lodu o temp. 0 °C ze 150 g NaCl w termicznie izolowanym pojemniku. Zakreśl odpowiednie litery, aby wskazać czy następujące stwierdzenia są prawdziwe (T) czy nie (N):

1. Proces mieszania jest samorzutny

T N

2. Zmiana entropii podczas procesu mieszania ujemna

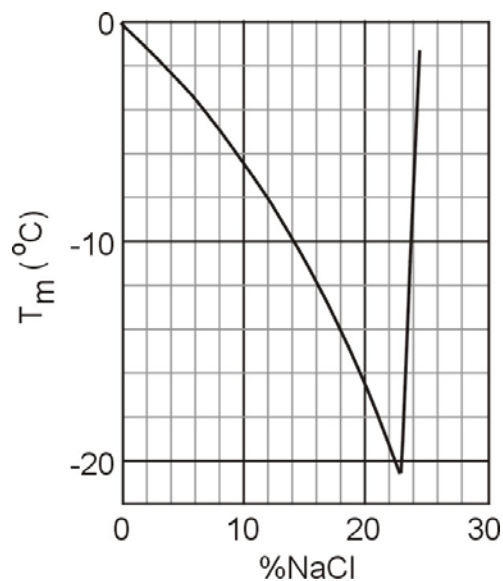
T N

3. Wykres podany obok opisuje temperaturę krzepnięcia wodnego roztworu NaCl jako

funkcję składu roztworu (w procentach wagowych). Na podstawie wykresu określ temperaturę krzepnięcia łaźni sporządzonej według powyższego przepisu.

4. Czy temperatura krzepnięcia będzie wyższa, jeżeli zamiast NaCl użyje się takiej samej masy MgCl₂ ?

T N



jest

PYTANIE 29: Basen

Bardzo duży basen napełniony wodą o temperaturze 20°C ogrzewany był przez opornik o mocy grzewczej 500 W przez 20 minut. Zakładając, że woda w basenie nie ma kontaktu z niczym oprócz opornika, odpowiedz na następujące pytania:

a) Ile energii zostało dostarczone wodzie na sposób ciepła ?

b) Czy zmiana entropii opornika jest dodatnia, ujemna, czy równa zero?

(i) $\Delta S_{\text{opor}} > 0$ (ii) $\Delta S_{\text{opor}} = 0$ (iii) $\Delta S_{\text{opor}} < 0$

c) Czy zmiana entropii wody jest dodatnia, ujemna, czy równa zero?

(i) $\Delta S_{\text{wody}} > 0$ (ii) $\Delta S_{\text{wody}} = 0$ (iii) $\Delta S_{\text{wody}} < 0$

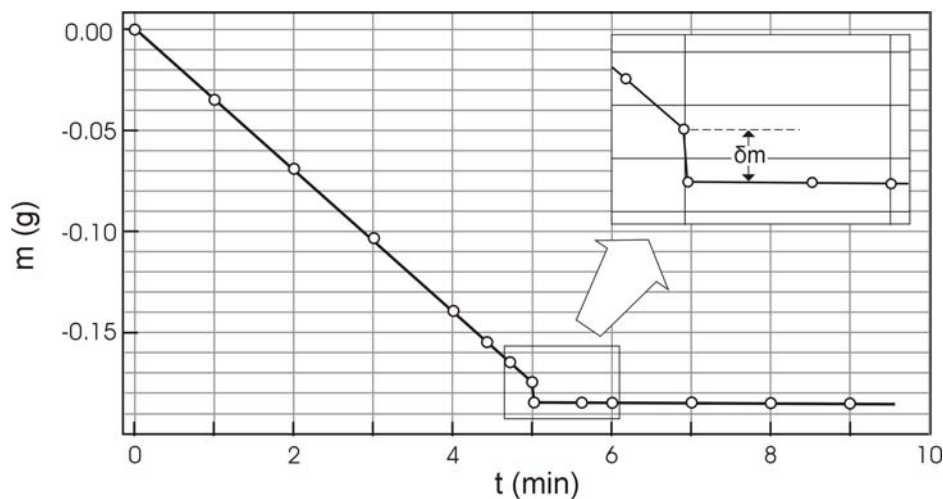
d) Czy zmiana entropii układu jest dodatnia, ujemna, czy równa zero?

(i) $\Delta S_{\text{całk}} > 0$ (ii) $\Delta S_{\text{całk}} = 0$ (iii) $\Delta S_{\text{całk}} < 0$

e) Czy opisywany proces jest odwracalny? T N

PYTANIE 30: Szybkość cząsteczek gazu

Opisany tu eksperyment pozwala w prosty sposób wyznaczyć średnią prędkość u cząsteczek lotnej cieczy w fazie gazowej. Szerokie płytkie naczynie (szalkę Petriego), napełnione do połowy etanolem umieszcza się na wadze elektronicznej, z wieczkiem położonym obok i wagę zeruje się dla czasu $t=0$. Odczyty wskazań wagi podano są na poniższym wykresie.



Dla $t = 5$ min szalkę przykrywa się wieczkiem. Ciecz przestaje odparowywać, jednak uwiecznione molekuly wywierają ciśnienie na wieczko, co powoduje obniżenie wskazania wagi o δm . Zatem siła wywierana na wieczko wynosi $f = \delta m g$. Siła ta jest także równa szybkości zmiany pędu odparowujących molekuł tzn. $f = \frac{1}{2} u \times dm/dt$. Na podstawie danych z wykresu wyznacz średnią prędkość cząsteczek etanolu w 290 K.

Przyjmij $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

CZEŚĆ C: Chemia Organiczna

ZADANIE 31: Identyfikacja estru

2,81 g czynnego optycznie diestru **A**, zawierającego tylko C, H i O poddano zmydłaniu za pomocą 30,00 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1,00 mol dm⁻³. Po zmydłaniu, na zmiareczkowanie pozostałego NaOH zużyto 6,00 cm³ roztworu 1,00 mol dm⁻³ HCl. Produktami zmydłania były: nieczynny optycznie kwas dikarboksylowy **B**, MeOH (metanol) i czynny optycznie alkohol **C**. Alkohol **C** reagował z I₂/NaOH z utworzeniem żółtego osadu oraz C₆H₅COONa.

Kwas dikarboksylowy **B** reagował z Br₂ w CCl₄, tworząc jeden, nieczynny optycznie produkt (związek **D**).

W wyniku ozonolizy związku **B** otrzymuje się tylko jeden produkt.

1. Wyznacz masę molową związku **A**.
2. Podaj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C**, nie uwzględniając ich stereochemii.
3. Podaj możliwe wzory przestrzenne związku **C** (stosując kreski, pogrubione kliny i linie przerywane dla zobrazowania poszczególnych wiązań chemicznych).
4. Podaj wzór strukturalny związku **D**, używając projekcji Fischera.
5. Podaj wzór strukturalny związku **B**.

Wykonano również reakcję diestru **A** z Br₂ w CCl₄ i otrzymano mieszaninę dwóch związków (**E**, **F**), obu czynnych optycznie.

6. Podaj wszystkie możliwe wzory strukturalne związków **E** i **F**, stosując projekcje Fischera. We wzorach wskaż wszystkie centra stereogeniczne (*R* lub *S*).

Do którego produktu: **B** czy **C** (czy też do obu) zostanie wbudowany znaczonego atomu tlenu, jeśli użyjemy Na¹⁸OH do reakcji zmydłania związku **A**?

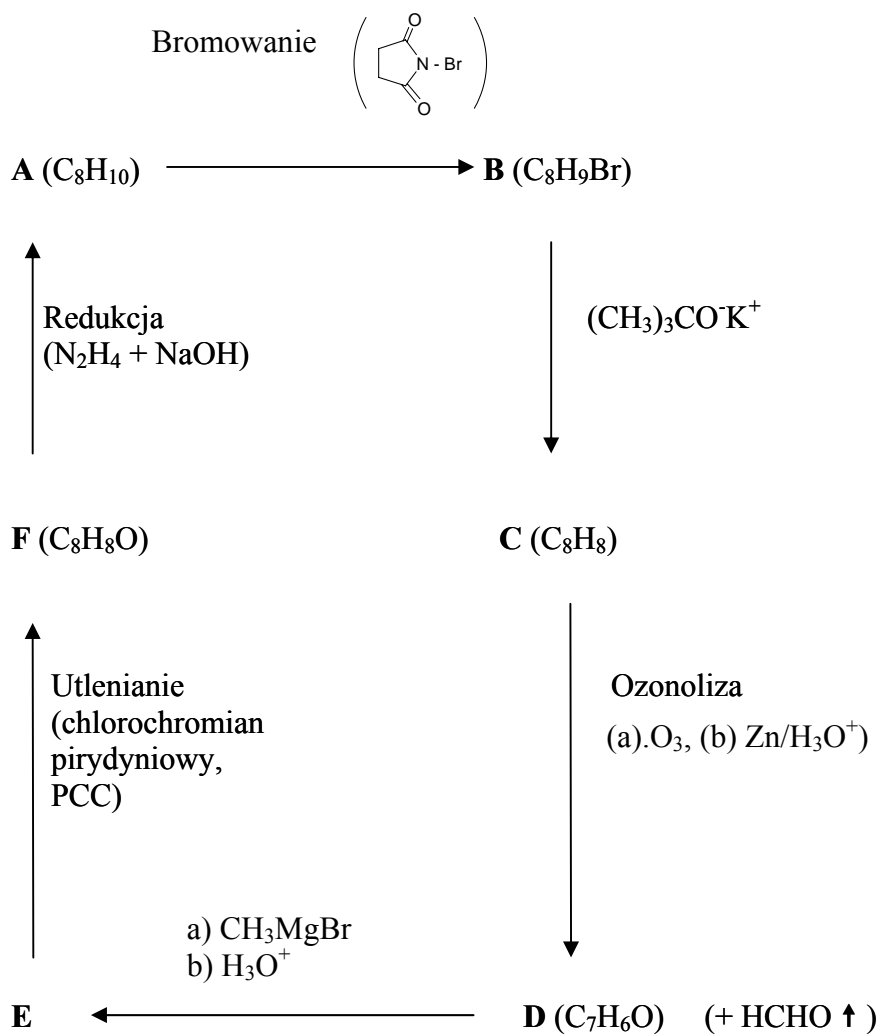
7. Zaznacz właściwą odpowiedź:

a. Tylko **B**

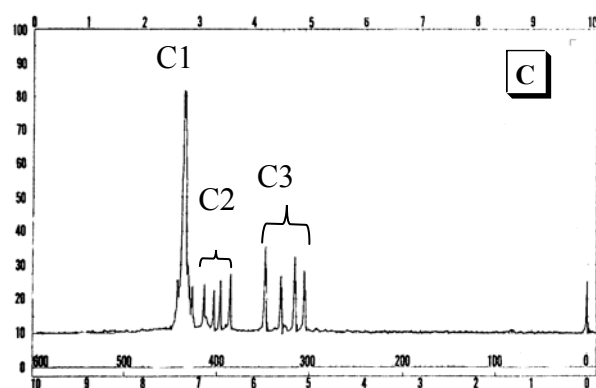
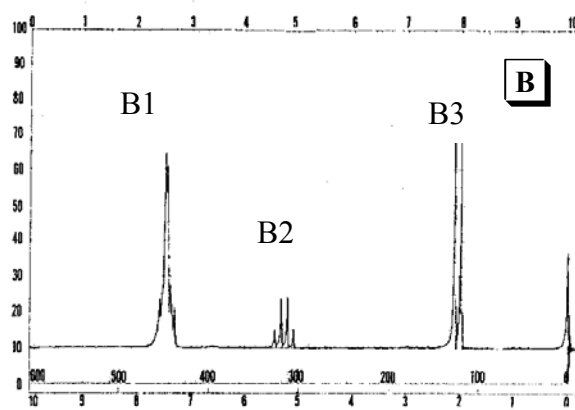
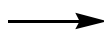
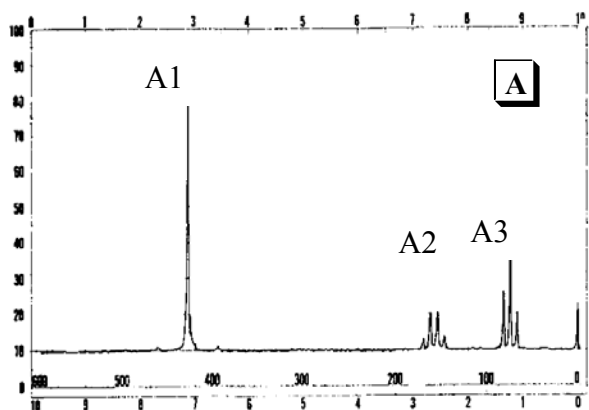
b. Tylko **C**

c. **B i C**

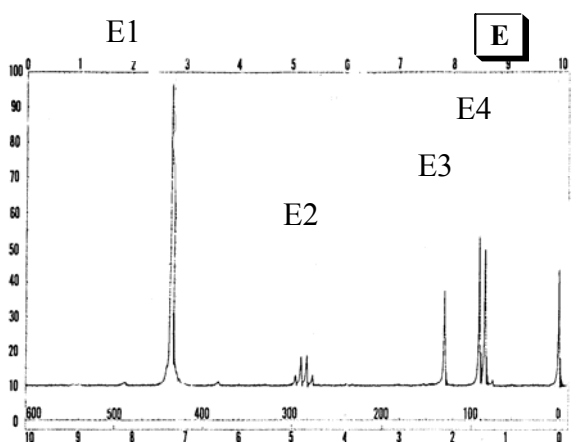
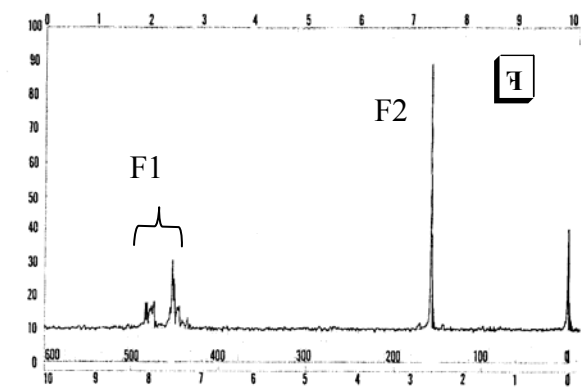
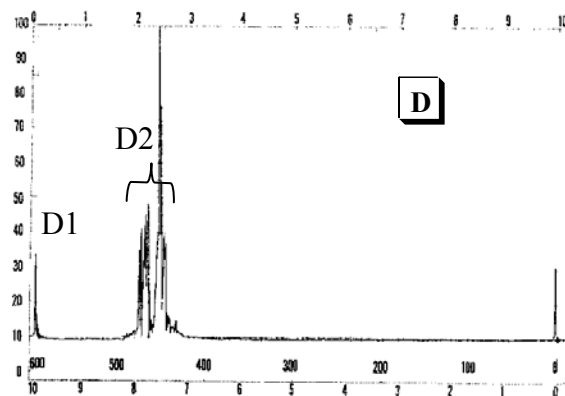
ZADANIE 32: Wykorzystanie widm NMR do ustalania struktury związków organicznych Związek organiczny **A** (C_8H_{10}) poddano następującym reakcjom:



Wykorzystując podane niżej widma 1H -NMR, narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D**, **E** i **F** oraz przyporządkuj grupy protonów w każdym związku do odpowiadających im sygnałów w widmie 1H -NMR, tak jak pokazano na załączonym przykładzie.



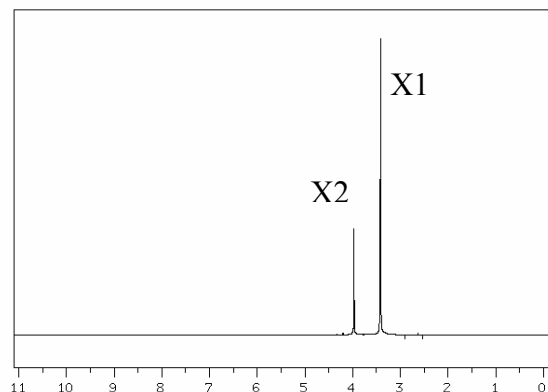
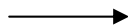
Całkowanie 5 : 1 : 2



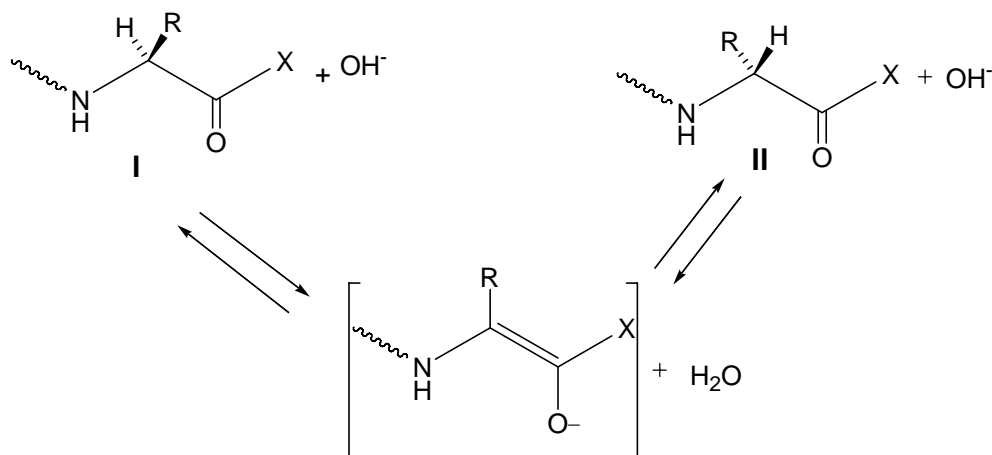
Uwaga ogólna: widma NMR zostały zarejestrowane w CDCl_3 na spektrometrze 60 MHz firmy Perkin Elmer. W odpowiadających ich rejestracjom zwykłych warunkach (styczność z powietrzem, światłem i wilgocią), w roztworze chloroformowym mogą pojawić się kwasowe zanieczyszczenia i katalizować szybką wymianę niektórych protonów.

PRZYKŁAD

X1 X2
CH₃OH

**ZADANIE 33: Peptydy**

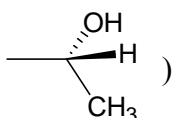
Racemizacja α -aminokwasów i peptydów może następować w wyniku α -enolizacji. Zarówno podwyższona temperatura jak i obecność silnych zasad przyspieszają znacznie ten proces:



produkt przejściowy

1. Podaj wzory przestrzenne związków I oraz II (stosując kreski, pogrubione klipy i linie przerywane dla zobrazowania poszczególnych wiązań chemicznych), składników aminokwasowych mieszaniny w stanie równowagi, który ustalił się w wyniku działania powyżej opisanego mechanizmu α -enolizacji, dla każdego z podanych niżej hydroksyaminokwasów: A i B:

A: seryna ($R = -\text{CH}_2\text{OH}$)

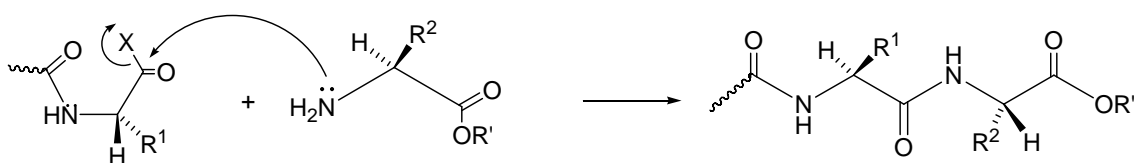
B: (2*S*,3*R*)-treonina ($R =$ )

2. Zaznacz pole odpowiadające właściwej relacji stereochemicznej pomiędzy strukturami, które podałeś powyżej dla przypadków A i B.

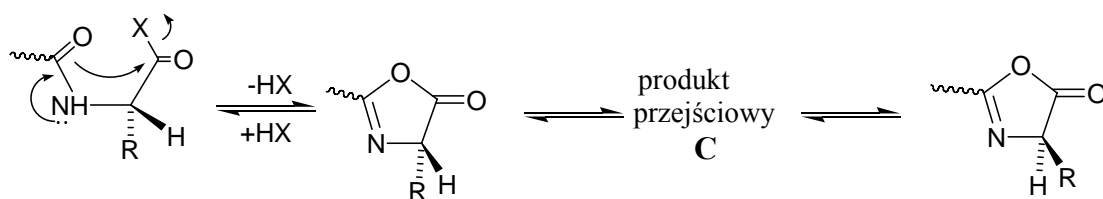
	enancjomery	diastereoizomery
A _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	enancjomery	diastereoizomery
B _{I,II}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Podczas syntezy peptydów, aby utworzyć nowe wiązanie peptydowe, trzeba zaktywować grupę karboksylową, to znaczy, że musi ona zawierać grupę łatwo odchodzącą, tak jak to pokazano niżej na uproszczonym schemacie:



Na tym etapie syntezy może pojawić się racemizacja przebiegająca według innego mechanizmu: karbonylowy atom tlenu w wiązaniu amidowym jest oddalony o pięć atomów od zaktywowanej grupy karboksylowej i może wewnątrzcząsteczkowo atakować tę zaktywowaną grupę, tworząc pięcioczłonowy cykliczny produkt pośredni (azalaktone), w którym szybko ustala się stan równowagi protonowej w centrum stereogenicznym, tak jak to pokazano niżej na uproszczonym schemacie:



3. Podaj strukturę związku przejściowego **C**, który pośredniczy w przejściach pomiędzy podanymi wyżej azalaktonami i tym samym wyjaśnia zmiany stereochemiczne na centrach stereogenicznych:

Azalaktony są bardzo reaktywne i mogą reagować dalej z grupami aminowymi aminokwasów. Dlatego reakcja sprzęgania może następować dalej, aczkolwiek pojawiają się produkty racemizacji i epimeryzacji.

4. *N*-benzoilo glicyna, $C_9H_9NO_3$, ogrzewana do $40^\circ C$ z bezwodnikiem octowym tworzy wysoce reaktywną substancję: $C_9H_7NO_2$ (**P₁**).

A. Zaproponuj wzór strukturalny tej substancji.

B. Podaj wzór(-ory) strukturalny(-e) produktu(-ów) reakcji pomiędzy substancją **P₁**, podaną przez Ciebie powyżej, a estrem etylowym *S*-alaniny (**P₂**) (w alaninie łańcuch boczny R to grupa metylowa), używając wzorów przestrzennych (stosując kreski, pogrubione kliny i linie przerywane dla zobrazowania poszczególnych wiązań chemicznych) obu reagentów i produktu.

CZĘŚĆ D: Chemia nieorganiczna

ZADANIE 34: Aluminium

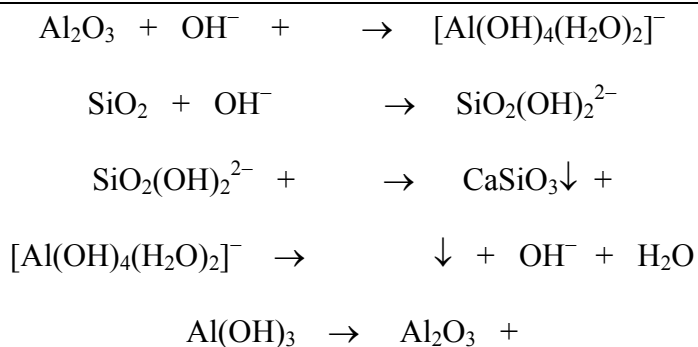
Jeden z największych zakładów przemysłowych w Grecji, położony niedaleko antycznego miasta - Delf, produkuje tlenek glinowy (Al_2O_3) i glin metaliczny, wykorzystując pokłady boksytu wydobywanego w górach Parnasu. Boksyt jest mieszanym tlenkiem i wodorotlenkiem glinu – $AlO_x(OH)_{3-2x}$, gdzie $0 < x < 1$.

Produkcja glinu metalicznego odbywa się w procesie dwuetapowym:

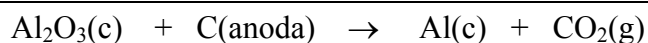
(i) **Metoda Bayera:** ekstrakcja, oczyszczanie i dehydratacja boksytu (typowy skład surowca przemysłowego jest następujący: 40-60% Al_2O_3 , 12-30% H_2O , 1-15% SiO_2 (wolny i związany), 7-30% Fe_2O_3 , 3-4% TiO_2 , 0,05-0,2% F, P_2O_5 , V_2O_5 i in.). Sposób postępowania w tym procesie jest następujący: rozpuszczenie surowca w wodnym roztworze NaOH,

oddzielenie części nierozpuszczalnej, częściowe wytrącenie wodorotlenku glinu i ogrzewanie w temperaturze 1200°C.

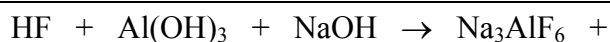
Uzupełnij zapis i dobierz współczynniki stechiometryczne następujących reakcji chemicznych tego etapu (i)



(ii) Metoda Héroulta-Halla: elektroliza czystego tlenku glinu rozpuszczonego w ciekłym kriolicie, Na_3AlF_6 . Typowy skład elektrolitu: 80-85% Na_3AlF_6 , 5-7% CaF_2 , 5-7% AlF_3 , 2-8% Al_2O_3 (okresowo uzupełniany). Elektrolizę wykonuje się w temperaturze 940°C, pod stałym ciśnieniem 1 atm, w komorach stalowych wyłożonych grafitem (katoda) i anodami grafitowymi. Dobierz współczynniki stechiometryczne w równaniu głównej reakcji elektrolizy:

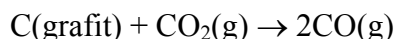


Ponieważ kriolit jest dość rzadko występującym minerałem, otrzymuje się go sztucznie w wyniku poniższej reakcji. Uzupełnij zapis i dobierz współczynniki stechiometryczne tej reakcji:



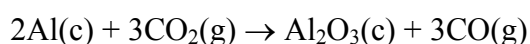
Podczas elektrolizy kilka równoległych reakcji jest odpowiedzialnych za degradację grafitu (C) anodowego i za zmniejszanie wydajności procesu.

(iii) Wykorzystując podane niżej dane termodynamiczne, które należy uznać za niezależne od temperatury, wyznacz termodynamiczne parametry ΔH° , ΔS° i ΔG° w 940°C dla następującej reakcji:



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (grafit)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{top}} H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

(iv) Wykorzystując również dane z powyższej tabeli (iii) wyznacz wartości ΔH° i ΔG° w tej samej temperaturze dla reakcji:



zakładając że $\Delta S^\circ = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (pokaż wszystkie obliczenia)

(v) Czysty glin jest srebrzysto-białym metalem o strukturze krystalicznej: regularnej ściennie centrowanej (fcc). Glin rozpuszcza się łatwo w goącym stężonym kwasie solnym z utworzeniem kationu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, jak również w silnych zasadach, w temperaturze pokojowej, z utworzeniem uwodnionego anionu tetrahydroksyglinianowego: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$. W obu przypadkach wydzielą się H₂. AlF₃ wytwarza się w wyniku reakcji Al₂O₃ z gazowym HF w 700°C, podczas gdy inne trihalogenki, AlX₃, otrzymuje się w wyniku bezpośrednich egzotermicznych reakcji Al z odpowiednimi dihalogenami. Podaj wszystkie cztery równania reakcji opisanych powyżej.

(vi) AlCl₃ jest krystalicznym ciałem stałym o sieci warstwowej zawierającej Al(III) o liczbie koordynacyjnej 6, ale w temperaturze topnienia (192,4°C) jego struktura zmienia się w dimer cząsteczkowy Al₂Cl₆ o liczbie koordynacyjnej 4. Ten dimer o wiązaniach kowalencyjnych, w fazie

gazowej i w podwyższonej temperaturze ulega dysocjacji, tworząc trygonalne, płaskie cząsteczki AlCl_3 .

W dimerze cząsteczkowym Al_2Cl_6 , w fazie gazowej, wykazano obecność wiązań $\text{Al} - \text{Cl}$ o dwu różnych długościach (206 i 221 pm). Narysuj strukturę przestrzenną dimeru i przyporządkuj podane długości odpowiednim wiązaniom $\text{Al}-\text{Cl}$.

(vii) Jaki typ hybrydyzacji wykazuje(-a) atom(-y) Al w Al_2Cl_6 i AlCl_3 ?

ZADANIE 35: Kinetyka

Katalizowana kwasami reakcja: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ jest procesem pierwszego rzędu względem jonów wodorowych. Zmierzono czas potrzebny do zmniejszenia się stężenia jodu o $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ w warunkach stałego stężenia jonów wodorowych i różnych, początkowych stężeń substratów.

(i) Wykorzystując informacje z poniższej tabeli, uzupełnij pola wykropkowane.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol dm^{-3})	$[\text{I}_2]$ (mol dm^{-3})	Czas (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...
1,50
...	...	0,36

(ii) Wyprowadź równanie na szybkość reakcji i oblicz jej obserwowaną stałą szybkości.

- (iii) Oblicz czas potrzebny na przereagowanie 75% ilości CH_3COCH_3 w obecności nadmiaru I_2 .
- (iv) Pokaż graficznie zależność szybkości reakcji od $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ oraz od $[\text{I}_2]$, dla ustalonych początkowych stężeń innych reagentów.
- (v) Oblicz energię aktywacji dla tej reakcji, jeśli jej szybkość zwiększa się dwukrotnie przy wzroście temperatury o 10°C od 298 K.

Stałe fizyczne

Wielkość	Symbol	Wartość	Jednostki
Szybkość światła	c	299792458	m s^{-1}
Przenikalność magnetyczna próżni	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} =$ $12,566\ 370\ 614\dots \times 10^{-7}$	N A^{-2}
Przenikalność elektryczna próżni	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2 =$ $8,854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$	$\text{C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$ lub F m^{-1}
Stała Plancka	h	$6,626\ 068\ 76 \times 10^{-34}$	J s
Ładunek elektronu	e	$1,602\ 176\ 462 \times 10^{-19}$	C
Masa elektronu	m_e	$9,109\ 381\ 88 \times 10^{-31}$	kg
Masa protonu	m_p	$1,67262158 \times 10^{-27}$	kg
Liczba Avogadra	N_A	$6,02214199 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Stała Faradaya	F	96485,3415	C mol^{-1}
Stała Boltzmanna	k	$1,3806503 \times 10^{-23}$	J K^{-1}
Stała gazowa	R	8,314472	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Jednostka masy atomowej	u	$1,660\ 538\ 73 \times 10^{-27}$	kg

Źródło: *Physics Today* **55** (2002) BG6

Przeliczniki popularnych jednostek:

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Użyteczne wzory fizykochemiczne:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu e^2}$$

$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

$$\text{Energia kinetyczna} = \frac{1}{2} m v^2$$

Zadania laboratoryjne

Zadanie 1

Synteza dipeptydu: estru metylowego *N*-acetylo-*L*-prolinylo-*L*-fenyloalaniny (Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃)

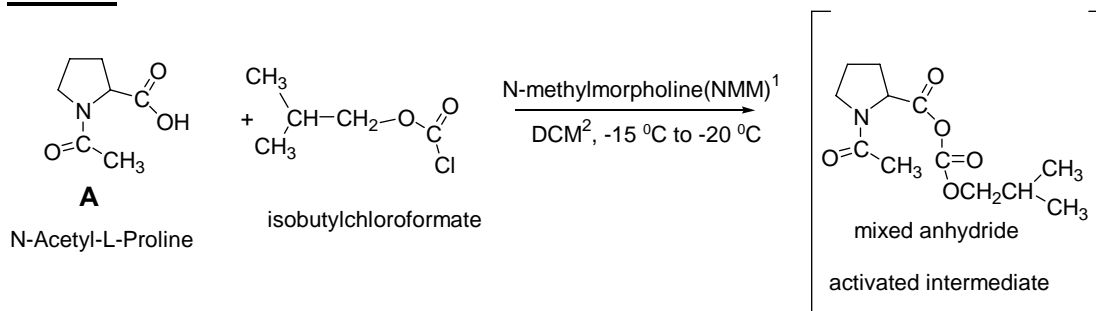
Wstęp

Synteza peptydów stanowi obecnie dobrze opracowany dział chemii organicznej. Wiele przepisów preparatywnych może być zastosowanych w laboratorium dla początkujących chemików. Zainteresowanie chemią peptydów, zawsze duże, zwiększyło się jeszcze bardziej wraz z odkryciem ważnej roli tzw. "opiatów" peptydowych i innych peptydów aktywnych biologicznie.

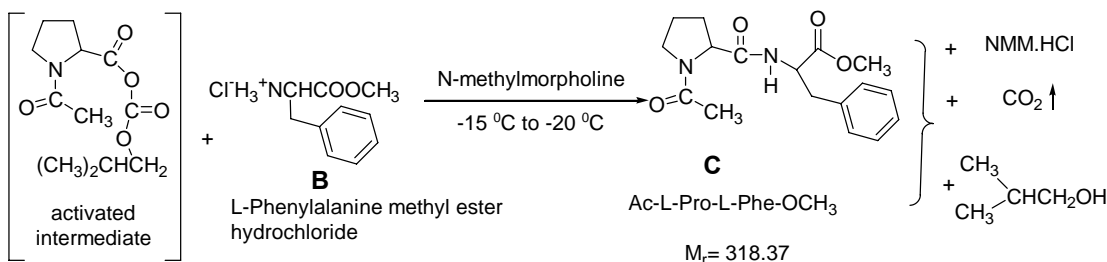
2. Niniejsze zadanie opisuje syntezę w jednym naczyniu tytułowego dipeptydu z jego składników, odpowiednio blokowanych aminokwasów.

Reakcje

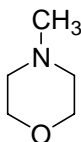
ETAP 1



ETAP 2



¹ *N*-metylomorfolina (NMM) =



² DCM = dichlorometan

Przepis

ETAP 1

Umieść próbkę 1,50 g (0,0095 mol) *N*-acetylo-*L*-proliny (oznakowanej **AcPro**), którą otrzymałeś, w kolbce okrągłodennej poj. 50-cm³. Odmierz 20 cm³ dichlorometanu (oznakowanego **DCM**) w cylindrze miarowym. Użyj część z tych 20 cm³ DCM do popłukania naczynia po AcPro, a następnie dodaj zarówno ten roztwór jak i resztę DCM do kolby okrągłodennej. Zamknij kolbę za pomocą septum, umocuj luźno w łapie w statywie i ochłódź do -15 °C to -20 °C w mieszaninie chłodzącej z lodem i chlorkiem sodu dostarczonej przez asystenta laboratoryjnego. Pozostaw kolbę w mieszaninie chłodzącej na około 5 minut. Dodaj do kolby 1,2 cm³ (0,0109 mol) *N*-metylmorfoliny (oznakowanej **NMM**), używając strzykawki. Potem powoli dodaj do kolby 1,5 cm³ (0,0116 mol) chloromrówczanu izobutyłu (oznakowanego **IBCF**) za pomocą drugiej strzykawki. Podczas dodawania, poruszaj delikatnie kolbę ręcznie, a lekkie wstrząsanie kolbą kontynuuj przez następne 10 min. Temperatura powinna być utrzymywana w zakresie -20° to -15°C.

ETAP 2

Usuń septum i szybko dodaj całość chlorowodoru estru metylowego *L*-fenyloalaniny (2,15 g, 0,0100 mol), (oznakowanego **HCl·H₂NPheOCH₃**), używając lejka polipropylenowego. Zamknij kolbę na nowo za pomocą septum. Zaraz potem dodaj 1,2 cm³ (0,0109 mol) of *N*-metylmorfoliny (oznakowanej **NMM**) używając trzeciej strzykawki, mieszając ruchem wirowym. **UWAGA:** *Pozostaw igłę w septum do zakończenia reakcji.* Pozostaw kolbę na 60 min. w temp. -15 °C to -20 °C, mieszając ręcznie od czasu do czasu.

Usilnie radzimy, aby w czasie tego oczekiwania rozpocząć pracę nad Zadaniem Analitycznym.

Po upływie 60 min. reakcji (w temp. -20°C to -15°C), wyjmij kolbę z łaźni chłodzącej, umieść ją w zlewce poj. 250 cm³ i doprowadź do temp. pokojowej. Przenieś zawartość kolby do rozdzielacza poj. 50 cm³ za pomocą lejka szklanego. Popłucz kolbę małą ilością dichlorometanu (3-5 cm³), który znajduje się w butelce oznakowanej **DCM**. Przemyj w rozdzielaczu warstwę organiczną kolejno: dwiema porcjami po 20 cm³ 0,2 M roztworu wodnego HCl, dwiema porcjami po 20 cm³ 1% roztworu wodnego NaHCO₃ (zwróć uwagę na komentarz w następnym akapicie) i na koniec jedną 10 cm³ porcją nasyconego roztworu wodnego chlorku sodu (oznakowanego **brine**).

Ważne!

Po każdym przemywaniu w rozdzielaczu należy odczekać przez pewien czas, aby dwie fazy rozdzieliły się całkowicie. Weź również pod uwagę, że faza organiczna (DCM) jest zawsze fazą dolną i zawiera produkt. Wszystkie roztwory wodne z przemywań należy zbierać do tej samej kolby stożkowej (opróżnij jeżeli trzeba). UWAGA: Pamiętaj także że podczas przemywania 1% NaHCO₃ wydziela się CO₂, powodując wzrost ciśnienia w rozdzielaczu, pamiętaj więc o wyrównaniu ciśnienia po każdym wytrząsaniu, obracając rozdzielacz do góry nóżką.

Zanim przystąpisz do kontynuacji wykonania ćwiczenia wymyj lejek szklany, cylinder poj. 50 cm³ i kolbkę okrągłodenną poj. 50 cm³ wodą i wysusz je acetonem. Asystent laboratoryjny pokaże Ci gdzie wylać użytą wodę i aceton.

Przelej warstwę organiczną do czystej kolby stożkowej poj. 50 cm³. Następnie dodaj do niej bezwodnego siarczanu(VI) sodu, który znajduje się w butelce oznakowanej **Na₂SO₄**. Warstwa

organiczna powinna stać się przezroczysta. Przesącz ją za pomocą czystego i wysuszonego lejka (którego nóżkę zaopatrz przedtem w mały zwitek waty w celu zatrzymania cząstek stałych), do czystej i wysuszonej kolbki okrągłodennej poj. 50 cm³. Przepłucz kolbę stożkową małą ilością dichlorometanu (3-5 cm³) i przesącz połącz z głównym przesączem. Oddestylowanie rozpuszczalnika organicznego zostanie wykonane pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce przez asystenta laboratoryjnego. Doda on do pozostałości w kolbie 20 cm³ eteru dietylowego, który spowoduje wytrącenie się krystalicznego produktu. Po oziębieniu w ciągu 5 minut w łaźni lodowej, zdrap osad ze ścianek kolby za pomocą łopatki i odsącz pod zmniejszonym ciśnieniem wykryszalowany dipeptyd przez lejek z płytką porowatą. Przemyj osad na lejku dwukrotnie eterem (5 cm³ za każdym razem).

Ssanie kontynuuj jeszcze przez co najmniej 3 minuty. Następnie umieść osad na papierku wagowym, zważ go w obecności asystenta laboratoryjnego i przenieś do fiolki z nakrętką, podając na etykietce swój Kod Zawodnika. Podaj na etykietce również masę produktu (C); tę samą wartość wpisz do arkusza odpowiedzi (na następnej stronie).

Analiza TLC

Dysponujesz dwoma probówkami Eppendorfa, jedną pustą i jedną z niewielką ilością substancji **B**. Umieść niewielką ilość substancji **C** w pustej probówce Eppendorfa i rozpuść obie substancje: **B** i **C** w kilku kroplach metanolu. Użyj dostępnych kapilar do naniesienia plamek na płytkę TLC. Rozwiń płytkę TLC za pomocą mieszaniny chloroform-metanol-kwas octowy (7:0.2:0.2) jako eluenta. Odpowiednia ilość eluenta jest dostarczana w odpowiedniej fiolce przez asystenta.

3. Po zakończeniu procesu rozwijania, obejrzyj płytkę TLC pod lampą UV. Czytelnie zaznacz linię startową, linię czołową rozpuszczalnika i plamki widoczne w świetle UV.

Wykonaj rysunek w odpowiednim polu w arkuszu odpowiedzi. Oblicz wartości R_f .

Na koniec umieść płytkę TLC w małej plastikowej torebce z dociskowym zamknięciem i włóż ją do koperty dostarczonej przez asystenta. Na kopercie tej napisz swój Kod Zawodnika.

Komisja Egzaminacyjna będzie sprawdzać jakość otrzymanego przez Ciebie estru metylowego *N*-acetylo-*L*-prolinylo-*L*-fenylalaniny poprzez pomiar kąta skręcenia - i w konsekwencji - skręcalności właściwej $[\alpha]_D^t$, za pomocą dokładnego polarymetru.

Arkusz odpowiedzi 1

Synteza estru metylowego *N*-acetylo-*L*-prolinylo-*L*-fenylalaniny (Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃)

Box	1	2	3	4	5	6	7
Points	10	3	2	2	2	10	2

1 Masa otrzymanego Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (produkt C): _____ g

Oblicz wydajność Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ C:

Wydajność % =

2 Wykonaj rysunek płytki TLC

B

C

zaznacz też linię czołową
rozpuszczalnika

3 Wartość R_f dla Chlorowodorku estru metylowego *L*-fenylalaniny (substancja **B**)

4 Wartość R_f dla Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (produkt C)

Arkusz odpowiedzi 2

5 Wnioski z analizy TLC:

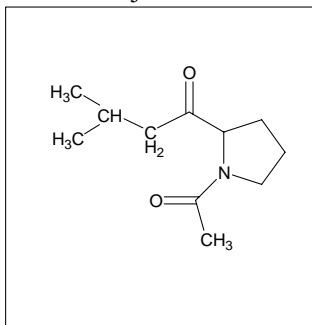
Związek C:

- Jest czysty
- Zawiera pewną ilość substancji B
- Zawiera kilka zanieczyszczeń
- Brak wniosków

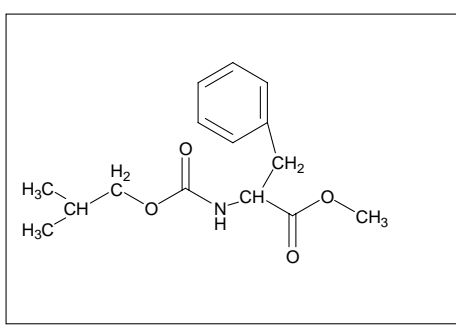
6 Skręcalność właściwa dipeptydu Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ C (zostanie zmierzona później przez komisję egzaminacyjną)

$$[\alpha]_D^T =$$

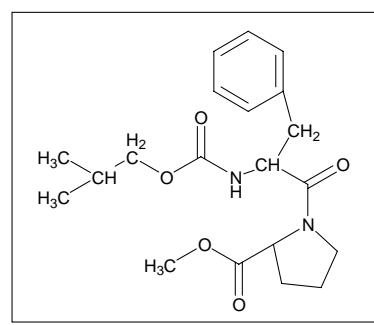
7 Podczas reakcji między estrem metylowym fenylalaniny B i mieszanym bezwodnikiem (etap 2) wraz z żądanym produktem C tworzy się przeważnie product uboczny, którego prawidłowy wzór odpowiada jednej z podanych niżej struktur I, II, III. Obwiedź cyfrę rzymską odpowiadającą właściwej strukturze.



I



II



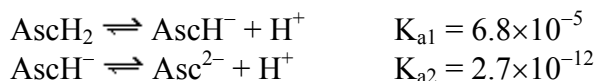
III

Zadanie 2

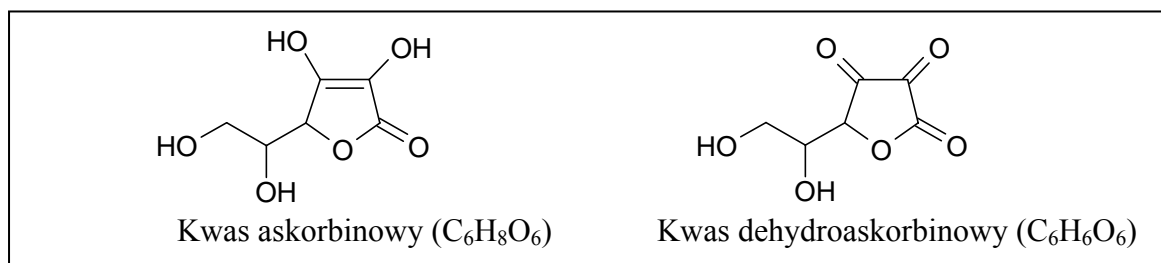
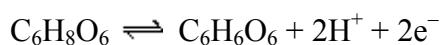
Zadanie z chemii analitycznej MIARECZKOWANIE KWASU ASKORBINOWEGO JODANEM POTASU

Wstęp

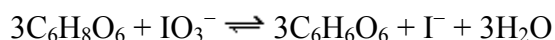
Kwas askorbinowy (witamina C, $C_6H_8O_6$, symbolizowany niżej jako $AscH_2$) jest słabym kwasem i ulega dwustopniowej dysocjacji:



Kwas askorbinowy łatwo utlenia się do **kwasu dehydroaskorbinowego** co opisuje poniższe równanie połówkowe:



Typowym titrantem używanym w miareczkowaniu kwasu askorbinowego jest jodan potasu, KIO_3 . Gdy miareczkowanie jest przeprowadzane w środowisku 1 M HCl, reakcja przebiega w sposób następujący:



Punkt końcowy miareczkowania określa się w oparciu o reakcję nadmiaru jodanu z pojawiającymi się w trakcie powyższej reakcji jonami jodkowymi, w wyniku czego tworzy się jod zabarwiający roztwór skrobi na niebiesko.



Zasada pomiaru

Kwas askorbinowy miareczkuje się roztworem jodanu potasu o znanym stężeniu. Miareczkowanie prowadzi się w 1 M HCl, i dodaje się roztwór skrobi dla uchwycenia punktu końcowego miareczkowania.

Roztwory

1. Roztwór jodanu potasu o znanym stężeniu.

Zanotuj poniżej stężenie podane na butelce:

Stężenie molowe roztworu $KIO_3 = 0,016667 \text{ M}$

2. Roztwór 2 M HCl
3. Roztwór skrobi

Masa molowa kwasu askorbinowego wynosi 176,13 g/mol

Przepis

Przygotowanie biurety

Przeplucz biuretę wodą destylowaną co najmniej trzykrotnie. Przeplucz ją następnie dwukrotnie roztworem jodanu i napełnij. Zanotuj początkową objętość titranta (V_{pocz}).

Miareczkowanie nieznanej próbki

Otrzymujesz nieznaną próbkę w kolbie miarowej poj. 250 mL. Zapisz numer otrzymanej próbki roztworu. Dopełnij kolbę do kreski wodą destylowaną i wytrząśnij. Za pomocą pipety pobierz 25 mL roztworu do kolby stożkowej poj. 250 mL a następnie za pomocą cylindra miarowego odmierzyć 25 mL 2-molowego roztworu HCl, wlej do tej samej kolby stożkowej i dobrze wymieszaj. Dodaj 40 kropli roztworu skrobi i miareczkuj roztwór jodanem potasu aż do uzyskania trwałego niebieskiego zabarwienia. Zanotuj końcową objętość titranta ($V_{\text{końc}}$) (Miareczkowanie 1). Powtórz tę procedurę tyle razy ile jest to konieczne. Oblicz stężenie kwasu askorbinowego (mg $C_6H_8O_6$ /mL roztworu). Za każdym razem napełniaj od nowa biuretę roztworem jodanu potasu.

Wyniki (8 punktów)**Arkusz odpowiedzi 3**

Numer próbki otrzymanego roztworu

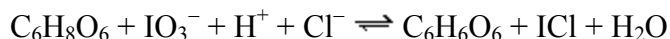
Numer miareczkowania	V _{pocz} mL	V _{końc} mL	V mL
Miareczkowanie 1			
Miareczkowanie 2			
Miareczkowanie 3			
Miareczkowanie			
Miareczkowanie			
Miareczkowanie			
Miareczkowanie			
Miareczkowanie			
Miareczkowanie			
Objętość końcowa			

mg C ₆ H ₈ O ₆ / mL	
--	--

Pytania

(2 punkty)

1. Gdy miareczkowanie kwasu askorbinowego przeprowadza się w środowisku 5 M HCl, wówczas reakcja przebiega następująco:



Dobierz współczynniki powyższej reakcji.

2. Jeżeli przez V₁ and V₂ oznaczymy objętości roztworów KIO₃ (titranta) potrzebne do zmiareczkowania 25,00 mL próbki Twojego roztworu kwasu askorbinowego, odpowiednio w 1 M i 5 M HCl, wówczas objętości te pozostają w stosunku do siebie w następującej relacji: (Zakreśl prawidłową odpowiedź)

- a. V₂ = (3/2) V₁
- b. V₂ = (2/3) V₁
- c. V₂ = V₁
- d. żadna z powyższych

Odpowiedzi do zadań teoretycznych

CZEŚĆ A: Chemia Ogólna

PYTANIE 1 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

PYTANIE 2 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

PYTANIE 3 Odpowiedź (e) jest niepoprawna

PYTANIE 4 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

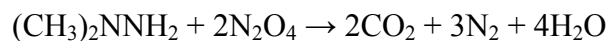
PYTANIE 5 Prawidłowa jest odpowiedź (a)

PYTANIE 6 Prawidłowa jest odpowiedź (c)

PYTANIE 7

(a) Krzywa A; (b) Krzywa B; (c) Krzywa D

PYTANIE 8 Prawidłowa jest odpowiedź (b)



PYTANIE 9 Prawidłowa jest odpowiedź (d)

PYTANIE 10:

(a) alfa (b) neutron (c) beta (d) gamma (e) gamma

PYTANIE 11 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

PYTANIE 12 Prawidłowa jest odpowiedź (c)

PYTANIE 13 Prawidłowa jest odpowiedź (d)

PYTANIE 14

(a) N (b) T (c) T (d) N

PYTANIE 15

Następujące stwierdzenia dotyczące prawa Beera są prawdziwe (T) lub nie (N)?

(a) T (b) N (c) T (d) N (e) N

PYTANIE 16

(a) 300 nm; (b) 600 nm; (c) 5000 nm; (d) 150 nm

PYTANIE 17

(a) Krzywa A (b) Krzywa B (c) Krzywa D (d) Krzywa C (e) Krzywa C

PYTANIE 18 Prawidłowa jest odpowiedź (a)

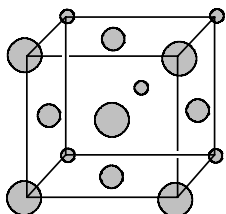
PYTANIE 19 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

PYTANIE 20 Prawidłowa jest odpowiedź (d)

PYTANIE 21 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

PYTANIE 22

(e)



(f) 4

$$(g) \quad \rho = \frac{4M}{VN_A} \Rightarrow a^3 = \frac{4M}{\rho \cdot N_A} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 107,8682}{10,5 \cdot 6,022142 \cdot 10^{23}}} = 409 \text{ pm}$$

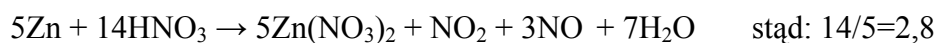
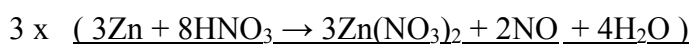
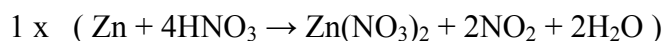
$$(h) \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{409}{2 \cdot 1,4142} = 144 \text{ pm}$$

.

PYTANIE 23

(a) T (b) T (c) T (d) N (e) N (f) N

PYTANIE 24 Prawidłowa jest odpowiedź (d)



CZĘŚĆ B: CHEMIA FIZYCZNA

PYTANIE 25.

$$c) E_{\mu} = E_e + E_{v,v} \Rightarrow m_{\mu} c^2 = m_e c^2 + T_e + E_{v,v} \Rightarrow m_{\mu} = m_e + (T_e + E_{v,v}) c^{-2} \Rightarrow$$

$$m_{\mu} = 9,109382 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + (1,4846 \cdot 10^{-11} \text{ J} + 2,000 \cdot 10^{-12} \text{ J}) \cdot (2,99792458 \text{ ms}^{-1})^{-2} = \\ = 1,8835 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

b)

$$E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2} \Rightarrow$$

$$\Delta E = E_4 - E_2 = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 4^2} - \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 2^2} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{4} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \mu = \frac{hc}{\lambda} \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 16}{2\pi^2 Z^2 e^4 3} \Rightarrow$$

$$\mu = \frac{(6,626069 \cdot 10^{-34})^3 \cdot 2,99792458 \cdot 10^8 \cdot 128}{2,615 \cdot 10^{-9}} \frac{(8,8541878 \cdot 10^{-12})^2}{3 \cdot 1^2 \cdot (1,602176 \cdot 10^{-10})^4} \Rightarrow$$

$$\mu = 1,693 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

$$\mu = (m_p^{-1} + m_{\mu}^{-1})^{-1} \Rightarrow m_{\mu} = (\mu^{-1} - m_p^{-1})^{-1} \Rightarrow m_{\mu} = \left((1,693 \cdot 10^{-28})^{-1} - (1,672622 \cdot 10^{-27})^{-1} \right)^{-1} \Rightarrow \\ m_{\mu} = 1,8837 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

PYTANIE 26: Widmo CO

d) $\Delta\nu = 115 \text{ GHz}$

e) $B = 0,5 \cdot 115 \cdot 6,626069 \cdot 10^{-34} = 7,62 \cdot 10^{-23} \text{ J}$

f) $\mu = \left(\frac{12 \cdot 16}{12 + 16} \right) \frac{1}{6,022142 \cdot 10^{23}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg/czag/czka}$

$$R = \frac{h}{2\pi\sqrt{\mu B}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2\pi\sqrt{1,139 \cdot 10^{-26} \cdot 7,62 \cdot 10^{-23}}} = 1,132 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

PYTANIE 27.

6. H_2 : $0,75 \text{ \AA}$, H_2^+ : $1,05 \text{ \AA}$

7. H_2 : 450 kJ mol^{-1} , H_2^+ : 270 kJ mol^{-1}

8. $IE(H_2) = 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$

9. $IE(H) = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - IE(H_2) \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2(h\nu - IE(H_2))}{m_e}}$$

$$h\nu = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3,9 \cdot 10^{15} = 2,5818 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

10. $IE(H_2) = 1500 \text{ kJ/mol} = \frac{1500}{6,022 \cdot 10^{23}} = 2,4909 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

$$v = \sqrt{\frac{2(2,5818 \cdot 10^{-18} - 2,4909 \cdot 10^{-18})}{9,1 \cdot 10^{-31}}} \Rightarrow v = 447 \text{ km/s}$$

PYTANIE 28.

1. T

2. N

3. $\%NaCl = 150/(150+1000) = 13\%$,

$$T_{krz} = -9 \text{ }^\circ\text{C} \quad (T_{krz} - \text{temperatura krzepnięcia})$$

4. T

$$(C_{NaCl} = (150\text{g}/58,453 \text{ g mol}^{-1}) / 1 \text{ kg} = 2,57 \text{ mol}_{NaCl} / \text{kg} = 5,14 \text{ mola cząsteczek} / \text{kg}$$

$$C_{MgCl_2} = (150\text{g}/95,21 \text{ g mol}^{-1}) / 1 \text{ kg} = 1,58 \text{ mol}_{MgCl_2} / \text{kg} = 4,74 \text{ mola cząsteczek} / \text{kg}$$

$$\Delta T = K_k \times C \Rightarrow T_{krz}(NaCl) < T_{krz}(MgCl_2)$$

PYTANIE 29.

f) Energia dostarczona wodzie na sposób ciepła:

$$q = P t = 500\text{W} \cdot 1200 \text{ s} = 7,2 \cdot 10^5 \text{ J}$$

g) $\Delta S_{opor} = 0$

h) $\Delta S_{wody} = q / T = 7,2 \cdot 10^5 / 293 = 2,457 \text{ J/K}$

i) $\Delta S_{całk} = \Delta S_{opor} + \Delta S_{wody} = 0 + 2,457 = 2,457 \text{ J/K}$

j) $\Delta S_{całk} > 0 \Rightarrow$ proces nieodwracalny

PYTANIE 30.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0,135 \text{ g}}{4 \text{ min}} \quad \delta m = 0,01 \text{ g}$$

$$f = \delta m \times g = \frac{u}{2} \frac{dm}{dt} \Rightarrow u = \frac{2\delta mg}{\frac{dm}{dt}} = \frac{2 \cdot 0,01 \cdot 9,8}{\frac{0,135}{4 \cdot 60}} = 348 \text{ m/s}$$

CZEŚĆ C: Chemia Organiczna

ZADANIE 31.

1.. Liczba milimoli NaOH użyta do zmydlenia diestru:

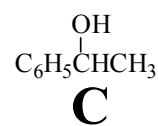
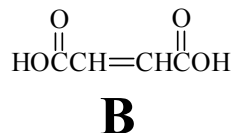
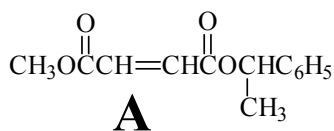
$$30,00 \text{ ml} \cdot 1 \text{ mmol/cm}^3 - 6,00 \cdot 1 \text{ mmol/cm}^3 = 24 \text{ mmol}$$

24 mmol NaOH przereagowało z 12 mmol diestru (2,81g)

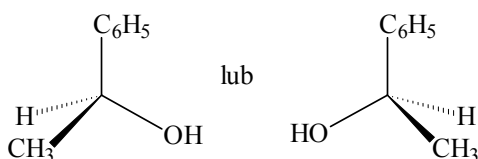
$$\text{Stąd: } M_A = 2,81 / 0,012 = 234 \text{ g / mol}$$

2.. Z pozostałych danych można wywnioskować, że cząsteczka diestru zawiera podwójne wiązanie oraz dwie grupy $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

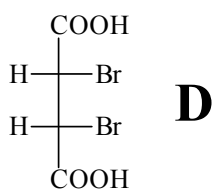
Zatem:



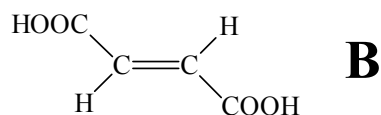
3.



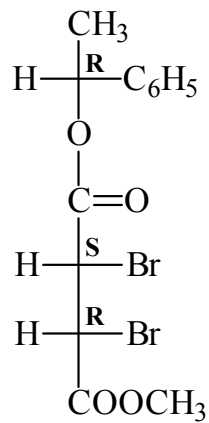
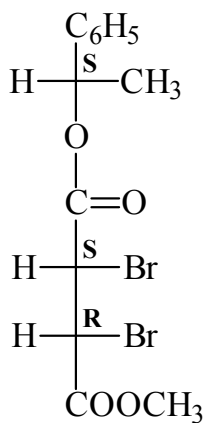
4.



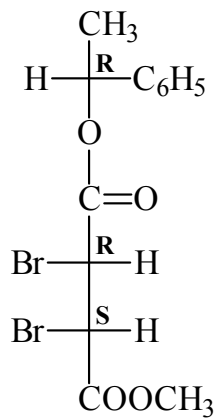
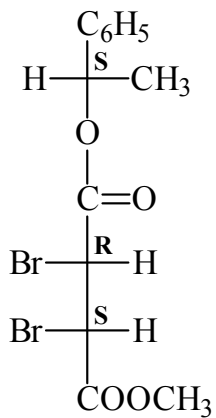
5.



11. Możliwe struktury związku **E**:

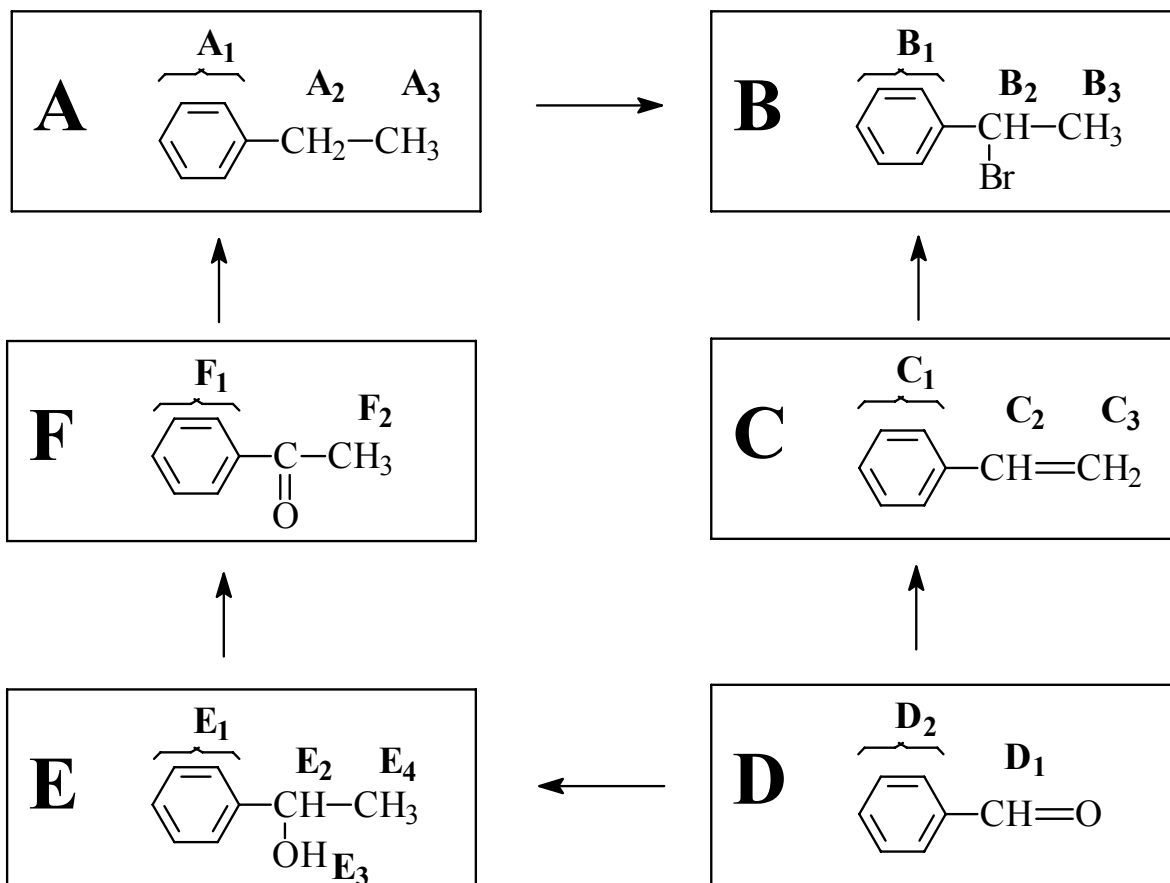


Możliwe struktury związku **F**:



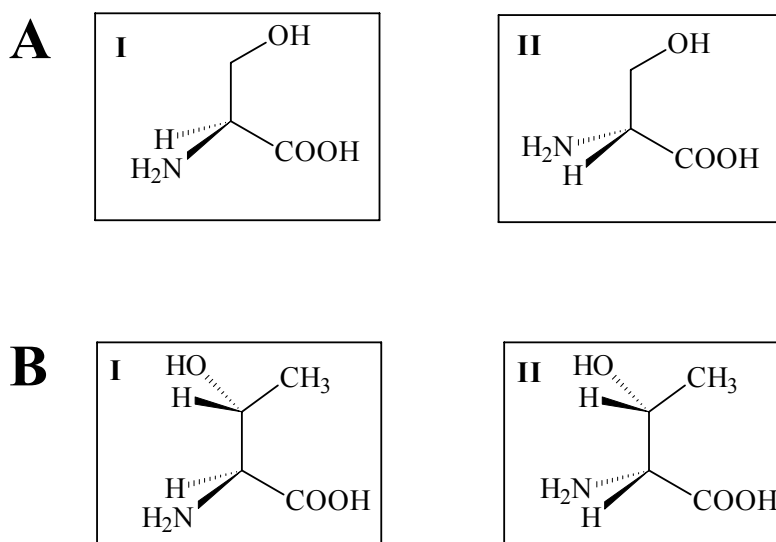
7. Prawidłowa jest odpowiedź: (b)

ZADANIE 32.



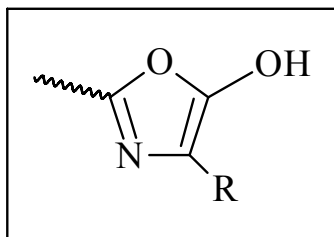
ZADANIE 33.

1



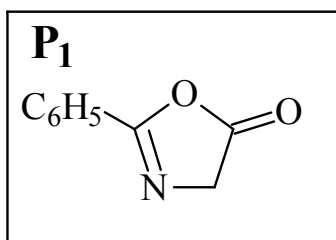
2. A_I i A_{II} są enancjomerami, natomiast B_I i B_{II} - diastereoizomerami

3. Związek przejściowy A

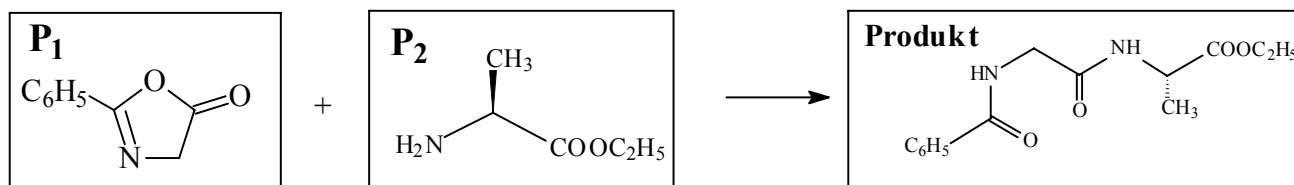


4.

A.



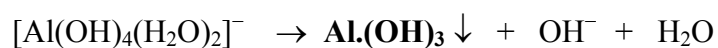
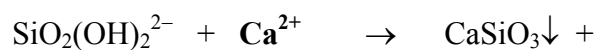
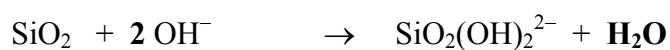
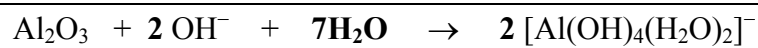
B.



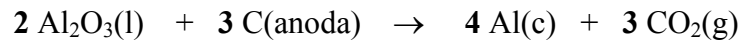
CZEŚĆ D: Chemia nieorganiczna

ZADANIE 34: Aluminium

(i)



(ii):



a. $\Delta S^\circ = 2 \cdot 198 - 214 - 6 = 176 \text{ J/K}$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot (-111) - (-394) - 0 = 172 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad T = 940 + 273 = 1213 \text{ K} \quad \Delta G^\circ = -41,5 \text{ kJ}$$

iv) $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})) + 3 \Delta H^\circ(\text{CO}) - 2 \Delta H^\circ(\text{Al}(\text{c})) - 3 \Delta H^\circ(\text{CO}_2)$

$$\Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})) = \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + \Delta_{\text{top}} H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ/mol}$$

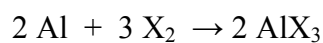
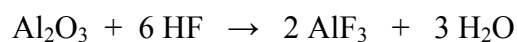
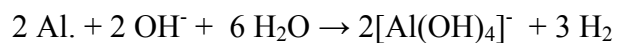
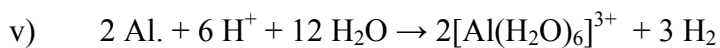
$$\Delta H^\circ(\text{CO}) = -111 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

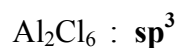
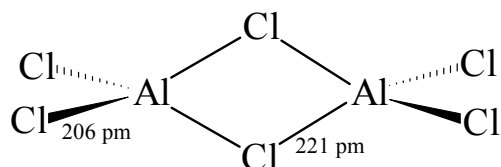
$$\Delta H^\circ(\text{Al}(\text{c})) = 11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -1567 + 3(-111) - 2(11) - (-394) = -740 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -740 - (940 + 273)(-126) = -738,7 \text{ kJ/mol}$$



vi)



ZADANIE 35.

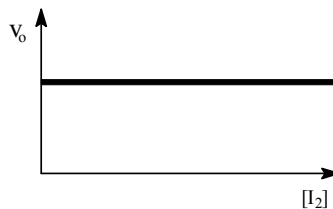
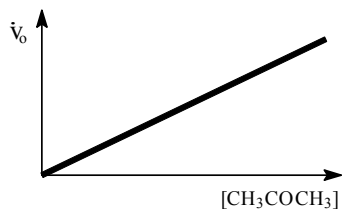
(i)

[CH ₃ COCH ₃]	[I ₂]	Czas
(mol dm ⁻³)	(mol dm ⁻³)	(min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	7,2
1,50	dowolne	1,2
5,0	dowolne	0,36

(ii) $v = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$, $k = 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

(iii) $t = 2 \cdot t_{1/2} = 2 \cdot (\ln 2)/k = 2 \cdot 0,693 / (9,26 \cdot 10^{-5}) = 14970 \text{ s} = 249,5 \text{ min} = 4,16 \text{ h}$

(iv)



(v)

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow E_a = -R\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$E_a = -8,314472 \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298}\right) \ln 2 = 52,9 \text{ kJ/mol}$$

Zadania laboratoryjne -odpowiedzi

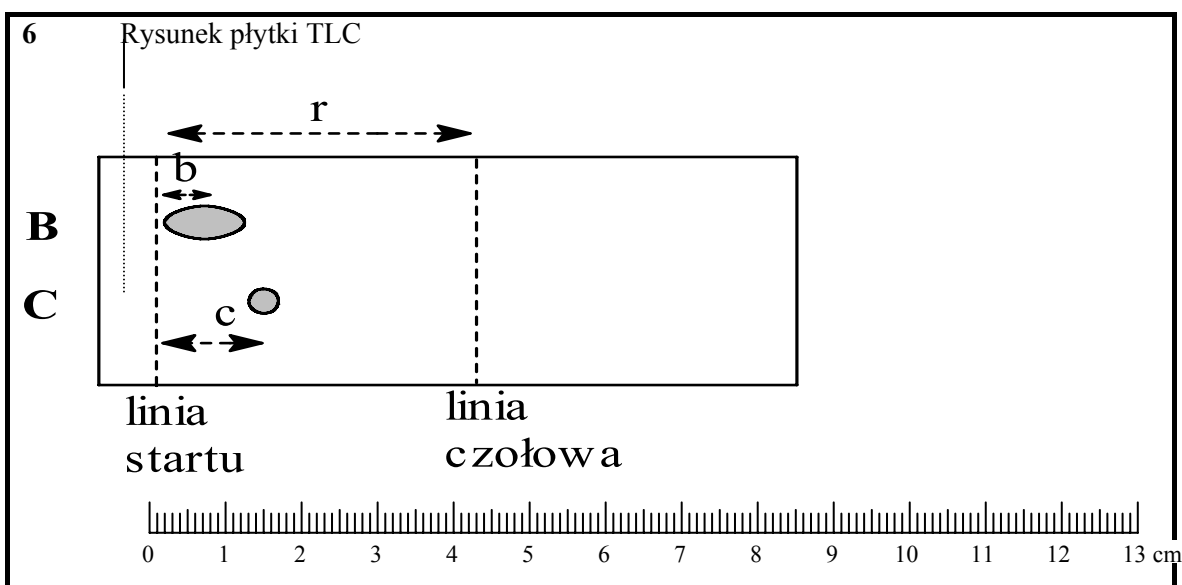
Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 1

Przykładowe wyniki i obliczenia:

1 Masa otrzymanego **Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃** (produkt C): 2,26 g

$$m_{C(\text{teor})} = 3,02\text{g} (0,0095 \text{ mol})$$

$$\text{Wydajność \%} = (2,26 / 3,02) \cdot 100\% = 74,83 \%$$



3. Wartość R_f dla chlorowodorku estru metylowego *L*-fenyloalaniny

(substancja **B**)

$$R_f(\text{B}) = b/r = 6 \text{ mm} / 42 \text{ mm} = 0,14$$

4. Wartość R_f dla **Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃** (produkt C)

$$R_f(\text{C}) = c/r = 16 \text{ mm} / 42 \text{ mm} = 0,38$$

5. Wnioski z analizy TLC:

Związek **C** jest czysty

6. Polecenie: Prawidłowy jest wzór II.

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 2

1. Przykładowe wyniki:

Numer miareczkowania	V_{pocz} cm^3	$V_{\text{końc}}$ cm^3	V cm^3
Miareczkowanie 1	0	33,85	33,85
Miareczkowanie 2	0	33,95	33,95
Miareczkowanie 3	0	33,90	33,90
Miareczkowanie	0	33,90	33,90

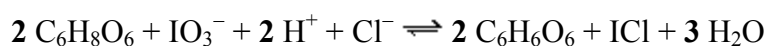
Średnia objętość: $33,90 \text{ cm}^3$

Stąd szukana zawartość kwasu askorbinowego:

$$(33,90 \text{ cm}^3 \cdot 0,016667 \text{ mmol/ cm}^3 \cdot 3 \cdot 176,13 \text{ mg/mmol}) / 25 \text{ cm}^3 = 11,94 \text{ mg/ cm}^3$$

Pytania

2A. Gdy miareczkowanie kwasu askorbinowego przeprowadza się w środowisku 5 mol dm^{-3} HCl, reakcja przebiega następująco:



2B. Na 1 mol kwasu askorbinowego zużywa się:

1/3 mola jodanu(V) w środowisku 1 mol dm^{-3} HCl

1/2 mola jodanu w środowisku 5 mol dm^{-3} HCl

Zatem objętość V_2 musi być 1,5 razy większa od objętości V_1 , czyli prawidłowa jest odpowiedź **a**.