

XXXIII Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne

Wstęp. Wybrane użyteczne informacje

Stała Avogadra $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ładunek elektronu $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Stała gazowa $R = 8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Stała Plancka $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Prędkość światła (w próżni) $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

1 atomowa jednostka masy (1 u) $= 931,5 \text{ MeV}/c^2$

1 Dalton $= 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$

1 eV $= 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 bar $= 10^5 \text{ Pa}$ $= 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

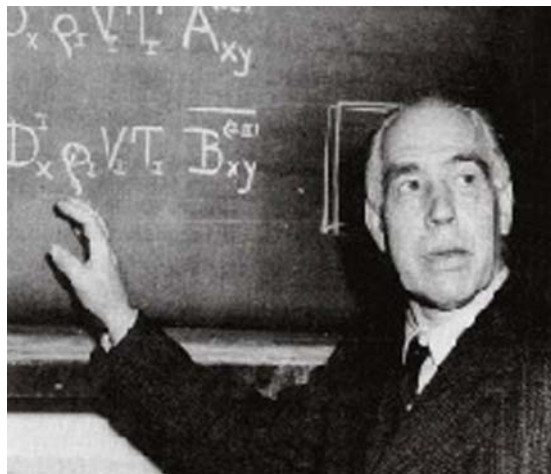
1 angstrom $= 10^{-10} \text{ m}$

Dla sekwencji reakcji pierwszego rzędu: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

A
$$[B]_t = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

Zadanie 1

Atom wodoru i cząsteczka wodoru .



Niels Bohr (1885-1962)

Długości fal obserwowane w liniowym widmie atomu wodoru opisano najwcześniej za pomocą wzoru podanego przez Johanna Jakoba Balmera, szwajcarskiego nauczyciela. Empiryczny wzór Balmera ma postać:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

We wzorze tym $R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ cm}^{-1}$ jest stałą Rydberga, a m_e oznacza masę elektronu. Niels Bohr wyprowadził teoretycznie tę zależność w roku 1913. Wzór ten łatwo jest uogólnić na dowolny atom/ion jednoelektronowy.

1.1 Oblicz największą długość fali w Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) w „serii Balmera” dla pojedynczo zjonizowanego atomu helu (He^+). W obliczeniach zaniedbaj ruch jądra atomowego.

1.2 Wzór analogiczny do wzoru Balmera stosuje się do szeregu linii widmowych, które powstają przy przechodzeniu z wyższych poziomów energetycznych na najniższy poziom energetyczny atomu wodoru. Napisz taki wzór i wykorzystaj go do wyznaczenia energii stanu podstawowego atomu wodoru w eV.

„Mionowy atom wodoru” jest podobny do atomu wodoru, ale elektron został w nim zastąpiony przez cięższą cząstkę – mion. Masa mionu stanowi około 207 mas elektronu, a ładunek elektryczny jest taki sam jak ładunek elektronu. Mion ma bardzo krótki czas życia, ale tutaj pominiemy jego nietrwałą naturę.

1.3. Wyznacz najniższą energię i promień pierwszej orbity Bohra dla mionowego atomu wodoru. W obliczeniach zignoruj ruch jądra atomowego. Promień pierwszej orbity Bohra w atomie wodoru (zwanej promieniem Bohra $a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2 \pi}$) wynosi $0,53 \text{ Å}$.

Klasyczne wyobrażenie o “orbicie” Bohra zostało współcześnie zastąpione przez kwantowo-

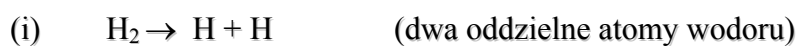
mechaniczne pojęcie “orbitalu”. Orbital $\psi_{1s}(r)$ dla stanu podstawowego atomu wodoru opisany jest wzorem:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

gdzie r jest odległością elektronu od jądra, natomiast a_0 jest promieniem Bohra.

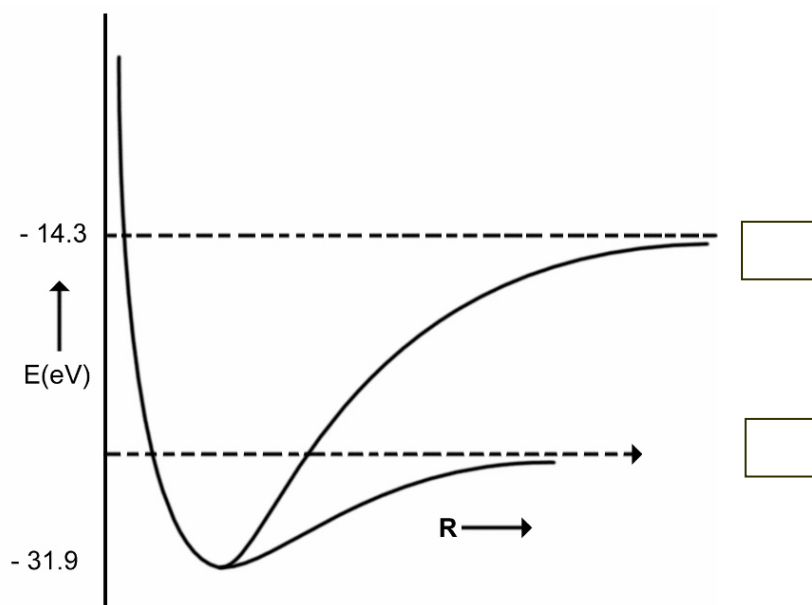
- 1.4. Rozważ kulistą powłokę o promieniu a_0 i grubości $0,001a_0$. Oszacuj prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w tej powłoce. Objętość sferycznej powłoki o wewnętrznym promieniu r i małej grubości Δr wynosi $4\pi r^2 \Delta r$.

Cząsteczka H_2 może dysocjować na dwa sposoby („drogi reakcji”):



Schematyczny wykres energii (E) w funkcji odległości międzyjądrowej (R) dla H_2 pokazany jest na poniższym rysunku. Energie atomowe i molekularne wyrażone są w tej samej skali.

- 1.5 W kratkach poniżej wpisz oznaczenia odpowiadające drogom reakcji: (i) lub (ii).



1.6. Oblicz wartości energii dysocjacji (D_e w eV) dla cząsteczki H_2 , odpowiadające drodze (i) i drodze (ii).

1.7. Na podstawie danych oblicz zmianę energii dla procesu: $H^- \rightarrow H + e^-$.

1.8. H^- jest dwuelektronowym układem atomowym. Zakładając, że wzór Bohra na energię jest prawdziwy dla każdego elektronu, z ładunkiem jądrowym Z zastąpionym przez Z_{eff} , oblicz Z_{eff} dla H^- .

Zadanie 2

Kwas fosforowy

Kwas fosforowy ma ogromne znaczenie w produkcji nawozów sztucznych. Ponadto kwas fosforowy i jego różne sole znajdują liczne zastosowania w obróbce metali, produkcji żywności, detergentów i past do zębów.

2.1 Wartości pK_a trzech kolejnych stopni dysocjacji kwasu fosforowego (w 25°C) wynoszą:

$$pK_{a1} = 2,12; \quad pK_{a2} = 7,21; \quad pK_{a3} = 12,32$$

Napisz wzór sprzężonej zasady dla jonu dwuwodorfosforanowego i wyznacz jej wartość pK_b .

Niewielkie ilości kwasu fosforowego są szeroko stosowane do nadawania kwaśnego lub cierpkiego smaku wielu łagodnym napojom, takim jak Cola lub piwo korzenne. Cola, mająca gęstość $1,00 \text{ g ml}^{-1}$ zawiera 0,050 % wagowych kwasu fosforowego.

2.2 Wyznacz wartość pH Coli (ignorując drugi i trzeci stopień dysocjacji kwasu fosforowego), zakładając, że zakwaszenie Coli wynika wyłącznie z obecności kwasu fosforowego.

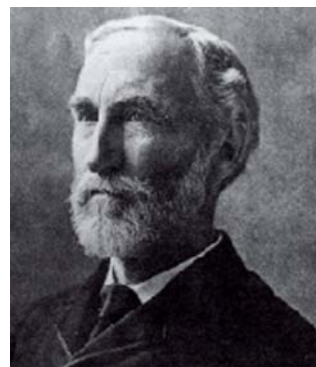
2.3 Kwas fosforowy używany jest jako nawóz sztuczny w rolnictwie. Do wodnej zawiesiny gleby dodano kwas fosforowy w ilości $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i pH przybrało wartość 7,00.

Oblicz ułamki stężeniowe wszystkich form fosforanowych obecnych w roztworze. Załóż, że żaden składnik gleby nie reaguje z żadną formą fosforanową.

2.4 Cynk jest zasadniczym pierwiastkiem śladowym dla wzrostu roślin. Rośliny mogą pochłaniać cynk wyłącznie w formach rozpuszczalnych w wodzie. Dla danej wody glebowej o pH = 7,0 stwierdzono, że fosforan cynku jest jedynym źródłem cynku i fosforanu. Oblicz stężenie jonów Zn^{2+} i PO_4^{3-} w tym roztworze. Iloczyn rozpuszczalności fosforanu cynku wynosi $K_{sp} = 9,1 \times 10^{-33}$.

Zadanie 3

Druga Zasada Termodynamiki



J.W.Gibbs (1839 –1903)

Druga Zasada Termodynamiki jest podstawowym prawem nauki. W zadaniu tym rozważać będziemy termodynamikę gazu doskonałego, przejścia fazowe i równowagę chemiczną.

3,00 mole gazowego CO₂ rozszerzają się izotermicznie (tzn. w termicznym kontakcie z otoczeniem o temperaturze 15,0°C) przeciwko stałemu ciśnieniu zewnętrznemu równemu 1,00 bar. Początkowa i końcowa objętość gazu wynoszą, odpowiednio, 10,0 dm³ and 30,0 dm³.

3.1 Wybierz odpowiedni wariant zmiany entropii układu (ΔS_{ukl}) i zmiany entropii otoczenia (ΔS_{oto}) :

(a) $\Delta S_{\text{ukl}} > 0$ $\Delta S_{\text{oto}} = 0$

(b) $\Delta S_{\text{ukl}} < 0$ $\Delta S_{\text{oto}} > 0$

(c) $\Delta S_{\text{ukl}} > 0$ $\Delta S_{\text{oto}} < 0$

(d) $\Delta S_{\text{ukl}} = 0$ $\Delta S_{\text{oto}} = 0$

3.2. Oblicz ΔS_{ukl} , zakładając, że CO₂ zachowuje się jak gaz doskonały.

3.3. Oblicz ΔS_{oto}

3.4. Oblicz zmianę entropii uniwersum

Czy Tvoja odpowiedź zgadza się z II zasadą termodynamiki ?

Poniżej podany jest schematyczny diagram fazowy dla CO_2 w układzie współrzędnych: ciśnienie – temperatura. Diagram ten nie nadaje się do skalowania.

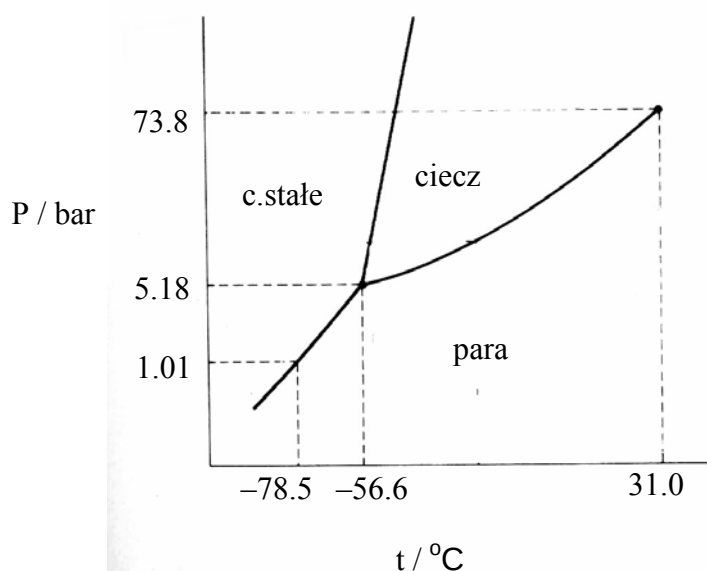


Diagram fazowy CO_2

3.5. Gazowy CO_2 , początkowo pod ciśnieniem 4,0 bar i w temperaturze $10,0^{\circ}\text{C}$, jest ochładzany pod stałym ciśnieniem. W tym procesie

- (a) najpierw przechodzi on w fazę ciekłą, a potem w fazę stałą
- (b) przechodzi w fazę stałą bez przechodzenia przez fazę ciekłą.

3.6 Poczynając od tego samego ciśnienia i temperatury jak wyżej (w p. 3.5), CO_2 jest izotermicznie sprężany. W tym procesie

- (a) najpierw przechodzi on w fazę ciekłą, a potem w fazę stałą
- (b) przechodzi w fazę stałą bez przechodzenia przez fazę ciekłą.

3.7 Na podstawie danych z diagramu fazowego oblicz molową entalpię sublimacji CO_2 . Podaj wzór, który stosowałeś w obliczeniach.

3.8 Gazowy CO, szeroko stosowany w syntezie organicznej, można otrzymać przez reakcję gazowego CO₂ z grafitem. Na podstawie poniższych danych wykaż, że stała równowagi tej reakcji w temperaturze 298,15 K jest mniejsza od jedności.

Dla 298,15 K:

$$\text{CO}_2(\text{g}) : \quad \Delta H_f^\circ = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1} ; \quad S^\circ = 213,79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{g}) : \quad \Delta H_f^\circ = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1} ; \quad S^\circ = 197,66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{C (grafit)} : \quad S^\circ = 5,74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3.9. Oszacuj temperaturę, dla której stała równowagi tej reakcji jest równa jedności. Pomiń niewielką zmienność danych termodynamicznych z temperaturą.

3.10 Powyższa reakcja (w p. 3.8) prowadzona jest między CO₂ oraz nadmiarem gorącego grafitu w reaktorze utrzymywanym w temp. ok. 800°C, pod całkowitym ciśnieniem 5,0 bar. Stała równowagi tej reakcji (K_p) w tych warunkach wynosi 10,0. Oblicz cząstkowe ciśnienie CO w stanie równowagi.

Zadanie 4

Mineralne składniki piasku z plaży w Kerali

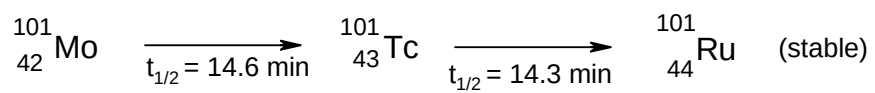


Zawarty w piasku plaży minerał monazyt jest bogatym źródłem toru, dostępnym w dużych ilościach w indyjskim stanie Kerali. Typowa próbka monazytu zawiera około 9% ThO_2 i 0,35% U_3O_8 . Izotopy ^{208}Pb i ^{206}Pb są trwałymi końcowymi produktami w szeregach rozpadu promieniotwórczego – odpowiednio - ^{232}Th i ^{238}U . Cała ilość ołowiu (Pb) znajdująca się w monazycie jest pochodzenia radiogenicznego.

Stosunek zawartości atomów - izotopów $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ w próbce monazytu, zmierzony metodą spektrometrii masowej, wynosił 0,104. Okresy połowicznego rozpadu ^{232}Th oraz ^{238}U wynoszą, odpowiednio, $1,41 \times 10^{10}$ lat i $4,47 \times 10^9$ lat. Załóż, że cała ilość ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th oraz ^{238}U pozostała w próbce monazytu od czasu powstania tego minerału.

- 4.1 Oblicz wiek próbki monazytu (czas, który upłynął od momentu jego utworzenia)
- 4.2 Oszacuj stosunek zawartości izotopów $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ w próbce monazytu
- 4.3 Tor-232 jest materiałem paliworodnym w energetyce nuklearnej. W trakcie napromieniania neutronami termicznymi, izotop ten absorbuje neutron a powstający izotop tworzy ^{233}U przez kolejne rozpady β^- . Napisz równania reakcji jądrowych dla tworzenia ^{233}U z ^{232}Th .

W czasie jądrowego rozszczepienia ^{233}U powstaje złożona mieszanina radioaktywnych produktów takiego rozszczepienia. Produkt rozszczepienia ^{101}Mo ulega rozpadowi radioaktywnemu zgodnie z poniższym schematem:



4.4 Świeżo przygotowana, radiochemicznie czysta próbka ${}^{101}\text{Mo}$ zawiera początkowo 50000 atomów ${}^{101}\text{Mo}$. Ile atomów:

(i) ${}^{101}\text{Mo}$, (ii) ${}^{101}\text{Tc}$, (iii) ${}^{101}\text{Ru}$

będzie obecne w próbce po czasie 14,6 min?

Zadanie 5

Chemia Halogenów

Halogeny w reakcjach ze sobą i z wieloma innymi pierwiastkami tworzą znaczną liczbę połączeń o różnych strukturach, wiązaniach i właściwościach chemicznych. Halogenki metali, pochodne halogenkowe oraz związki międzyhalogenowe stanowią główne typy połączeń halogenkowych.

(A) Fotografia

„Czarno-biały” film fotograficzny zawiera warstwę bromku srebra na podłożu z octanu celulozy.

5.1 Napisz równanie reakcji fotochemicznej, która zachodzi gdy światło pada na film pokryty warstwą $\text{AgBr}_{(s)}$.

5.2 W czasie wywoływania filmu, nienaświetlony AgBr jest wymywany przez kompleksowanie Ag(I) za pomocą roztworu tiosiarczanu sodu. Napisz równanie reakcji chemicznej dla tego procesu

5.3. Ciecz po takim wymyciu jest zwykle traktowana jako bezużyteczna. Jednak można odzyskać z niej metaliczne srebro przez dodatek cyjanku, a następnie cynku. Napisz równania reakcji chemicznych odpowiadających tej procedurze.

(B) Kształty, widma i reaktywność

Najbardziej reaktywny halogen, fluor, reaguje z innymi halogenami, Cl_2 , Br_2 oraz I_2 w kontrolowanych warunkach, tworząc – odpowiednio - czteroatomowe, sześćoatomowe i ośmioatomowe cząsteczki.

5.4 Napisz wzory i trójwymiarowe struktury tych międzyhalogenowych połączeń na podstawie teorii VSEPR. Pokaż położenie niewiążących par elektronowych na atomie centralnym, w przypadku gdy takie istnieją.

Kiedy mieszaninę par jodu i gazowego chloru wprowadza się do spektrometru masowego,

otrzymuje się w widmie dwa zbiory (A i B) pików masowych, odpowiadające jonom molekularnym dwóch związków chemicznych, o wartościach m/z :

A : (162,164)

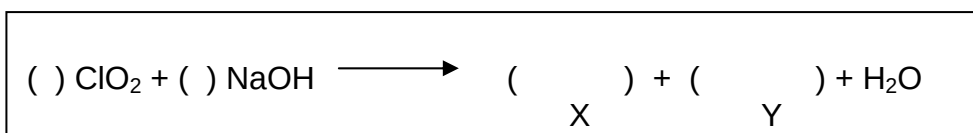
B : (464, 466, 468, 470, 472, 474, 476)

- 5.5 Zidentyfikuj formy molekularne odpowiadające $m/z = 162, 164, 466$ and 476 . Narysuj strukturę najcięższej z tych form ($m/z = 476$), jasno pokazując niewiążące pary elektronowe na atomie(-ach) jodu. Wskaż skład izotopowy każdej substancji.

Masa	Substancja	Struktura
162		
164		
466		
476		

W środowisku wodnym gazowy chlor utlenia tiosiarczan sodowy do jonu zawierającego siarkę na najwyższym stopniu utlenienia.

- 5.6 Napisz równanie chemiczne tej reakcji.
- 5.7 Napisz strukturę kropkową Lewisa dla jonu tiosiarczanowego. Obwiedź kółkiem atom siarki, występujący na niższym stopniu utlenienia.
- 5.8 Dwutlenek chloru reaguje z wodorotlenkiem sodu jak pokazano niżej. Zidentyfikuj produkty X, Y (oba zawierają chlor) i uzgodnij równanie reakcji.



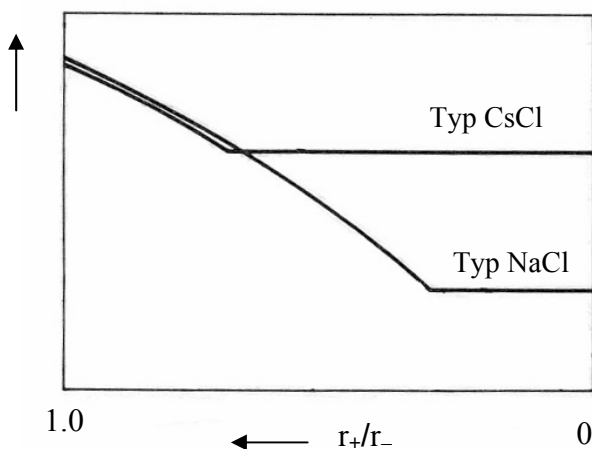
5.9 Reakcja chloru z zasadą wykorzystywana jest do produkcji wybielacza. Napisz równanie reakcji chemicznej tworzenia tej substancji.

5.10 Jaki jest (są) stopień (stopnie) utlenienia chloru w wybielaczu ?

(C) Halogenki metali alkalicznych i krystalografia rentgenowska

Krystalografia rentgenowska ujawnia wiele strukturalnych aspektów halogenków metali. Stosunek promieni (r_+/r_-) jest wygodnym parametrem pomagającym zrozumieć ich strukturę i trwałość. Poniżej podana jest tabela stosunków promieni (r_+/r_-) dla niektórych halogenków metali alkalicznych. Na rysunku schematycznie pokazane są zmiany elektrostatycznego składnika energii sieciowej halogenków metali alkalicznych w funkcji stosunku promieni (dla ustalonej wartości r_-), dla struktur krystalicznych typu NaCl i CsCl.

Energia



	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Cl^-	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br^-	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I^-	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 Dla danego anionu zależność dla struktury typu NaCl kończy się dla niskich wartości r_+/r_- ze względu na:

- kontakt kation-kation wzdłuż przekątnej płaszczyzny.
- kontakt anion-anion wzdłuż przekątnej płaszczyzny.
- kontakt kation-anion wzdłuż krawędzi komórki.

5.12 Który z halogenków: LiBr, NaBr czy RbBr mógłby prawdopodobnie ulegać przejściu fazowemu ze struktury typu NaCl do struktury typu CsCl ze zmianą temperatury i/lub ciśnienia ?

5.13 Oblicz stosunek promieni (r_+/r_-), dla którego kończy się zależność energii dla struktury typu CsCl.

5.14. Badano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 154 \text{ pm}$) na kryształ KCl (struktura fcc) i zaobserwowano ją pod kątem θ równym $14,2^\circ$. Wiedząc, że (1) dyfrakcja pochodzi od płaszczyzn, dla których $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, (2) w kryształ regularnym $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, gdzie d oznacza odległość między sąsiednimi płaszczyznami hkl , natomiast a jest stałą sieciową oraz (3) odbicia dla struktury fcc mogą wystąpić tylko ze strony płaszczyzn o „wszystkich nieparzystych” lub „wszystkich parzystych” indeksach hkl (Millera), oblicz stałą

sieciową a dla KCl.

- 5.15 W poniższej tabeli wskaż informacje odnoszące się do drugich i trzecich najbliższych sąsiadów jonu K^+ w sieci KCl.

Drudzy najbliżsi sąsiedzi			Trzeci najbliżsi sąsiedzi		
Liczba	Znak Ładunku	odległość (pm)	Liczba	Znak Ładunku	odległość (pm)

- 5.16 Wyznacz najniższą możliwą wartość kąta dyfrakcji θ dla struktury KCl.

Zadanie 6

Chemia organiczna indyjskich przypraw



Kłącze imbiru (*Zingiber officinale*) jest dobrze znane ze względu na właściwości lecznicze i zapachowe. W tradycyjnej medycynie indyjskiej (*Ayurveda*) imbir stosowany jest w różnych postaciach do leczenia problemów gastrycznych, prostych przeziębień i innych dolegliwości. Za ostry zapach imbiru odpowiedzialne są różne substancje. Wiele z nich to proste podstawione związki aromatyczne o różnych łańcuchach bocznych. Szczególnie ważne są trzy z nich: Zingeron, (+)[6] Gingerol (nazywany dalej po prostu Gingerolem) i Shogaol.

Zingeron $C_{11}H_{14}O_3$

Gingerol $C_{17}H_{26}O_4$

Shogaol $C_{17}H_{24}O_3$

6.1. Zingeron wykazuje pozytywne wyniki testów z $FeCl_3$ oraz 2,4-dinitrofenylohydrazyną. Nie reaguje z odczynnikiem Tollensa. Wynika z tego, że Zingeron zawiera następujące grupy funkcyjne:

(a) alkoholową hydroksylową, (b), aldehydową karbonylową, (c) ketonową karbonylową, (d) fenolową hydroksylową, (e) estrową, (f) alkoksylową, (g) nienasyconą.

Dane otrzymane z widma 1H NMR Zingeronu zestawione są w Tabeli 1. Dodatkowe informacje

zawarte są w Tabeli 2.

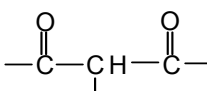
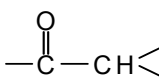
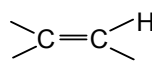
Tabela 1 : Dane widmowe ^1H NMR dla Zingeronu*

Przesunięcia chem. (δ)	Multipletowość	Względna intensywność
2,04	singlet	3
2,69; 2,71	dwa (blisko położone) triplety o równej intensywności.	4
3,81	singlet	3
5,90	szeroki singlet (wymien. D_2O)	1
6,4 – 6,8	dwa dublety o podobnych przesunięciach chemicznych i jeden singlet	3

(* Dla przejrzystości pewne dane zostały nieco zmienione)

Tabela 2 :Przybliżone przesunięcia chemiczne ^1H (δ) i stałe sprzężenia spinowo–spinowego (J) niektórych protonów.

Przesunięcia chemiczne ^1H (δ)

alkyl -H	0.9 - 1.5		3.4 - 3.6
	2.0 - 2.7		4.0 - 7.0
Ph—CH $\leq$	2.3 - 2.9	Ph—H	6.0 - 8.0
—O—CH $\leq$	3.3 - 3.9	Ar —OH	4.0 - 11.0

Stale sprzężenia spinowo-spinowego (J)

Alkeny	<i>cis</i>	5 – 14 Hz (zwykle około 6 – 8 Hz)
	<i>trans</i>	11– 19 Hz (zwykle około 14 – 16 Hz)

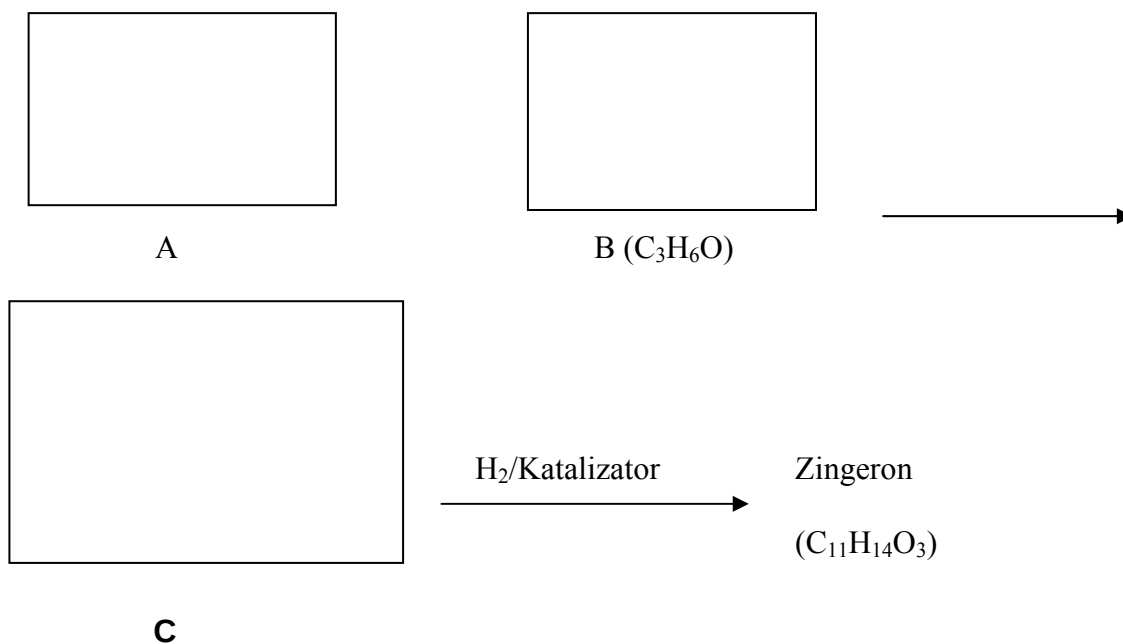
Zingeron w wyniku bromowania wodą bromową tworzy tylko jeden pierścieniowy produkt monobromowy. Widmo IR Zingeronu wykazuje obecność słabego *wewnątrz*molekularnego wiązania wodorowego. Jest ono obecne nawet po redukcji Zingeronu w procesie Clemmensea (Zn–Hg/HCl).

6.2. Na podstawie powyższych informacji podaj:

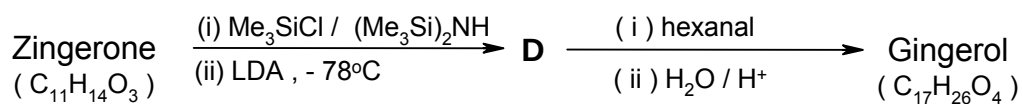
- i. boczny łańcuch w Zingeronie
- ii. pozostałe podstawniki w pierścieniu aromatycznym
- iii. względne położenia podstawników w pierścieniu

6.3. Na podstawie powyższych rozważań narysuj możliwą strukturę Zingeronu.

6.4. Uzupełnij poniższą sekwencję reakcji prowadzącą do syntezy Zingeronu.



6.5 Zingeron można łatwo przetworzyć w Gingerol za pomocą następującej sekwencji reakcji:



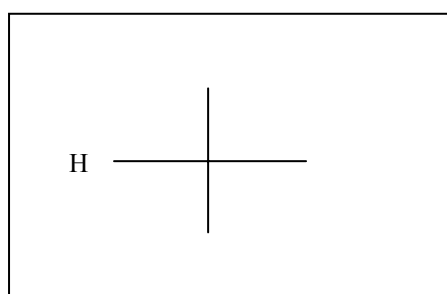
Uwagi : (1) Me₃SiCl / (Me₃Si)₂NH służy do przemiany –OH do –OSiMe₃; grupa –SiMe₃ może zostać usunięta przez kwasową hydrolizę.

(2) LDA to diizopropylamidek litu, mocna, dobrze sterycznie przeszkodzona, nie–nukleofilowa zasada.

(i) Narysuj strukturę D.

(ii) Narysuj strukturę Gingerolu.

Uzupełnij wzór rzutowy Fischera R–enancjomeru Gingerolu.



W powyższej sekwencji reakcji (6.5), otrzymuje się około 2–3% innego izomeru strukturalnego

Gingerolu (E). Narysuj prawdopodobną strukturę E.

Czy związek E powstanie jako

- (a) para enancjomerów ?
- (b) mieszanina diastereoizomerów ?
- (c) mieszanina pary enancjomerów i izomeru mezo ?

Gingerol ($C_{17}H_{26}O_4$) ogrzewany ze słabym kwasem (takim jak $KHSO_4$) tworzy Shogaol ($C_{17}H_{24}O_3$). Narysuj strukturę Shogaolu.

6.6 Kurkuma (*Curcuma longa*) jest przyprawą często stosowaną w indyjskiej kuchni. Używa jej się także w przepisach medycyny *Ayurvedic*. Kurkumina ($C_{21}H_{20}O_6$), aktywny składnik kurkumy, jest strukturalnie pokrewna Gingerolowi. Wykazuje ona tautomerię keto-enolową. Kurkumina jest odpowiedzialna za żółtą barwę kurkumy i prawdopodobnie także za ostry smak. Widmo 1H NMR ketonowej odmiany kurkuminy wykazuje sygnały aromatyczne podobne do sygnałów aromatycznych Gingerolu. Zawiera ono także singlet około $\delta = 3,5$ (2H) i dwa dublety (2H każdy) w obszarze $\delta = 6-7$, przy $J = 16$ Hz. Można ją zsyntetyzować przez kondensację DWÓCH moli A (patrz punkt 6.4) z jednym molem pentano-2,4-dionu.

(i) Narysuj stereochemiczną strukturę kurkuminy.

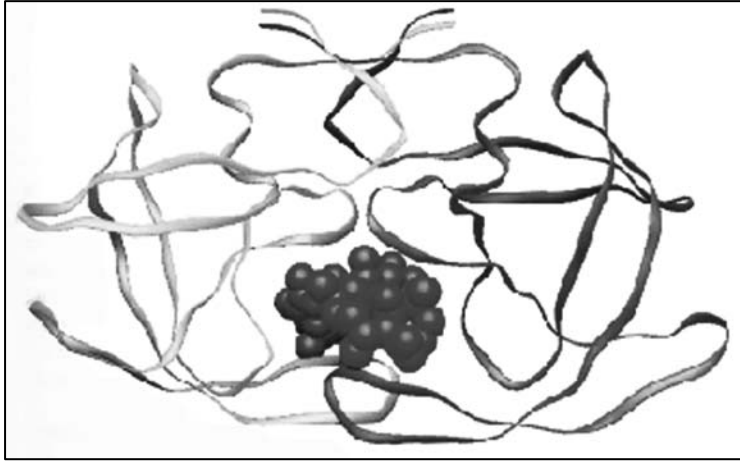
(ii) Narysuj strukturę enolowej formy kurkuminy

(iii) Kurkumina ma żółtą barwę ponieważ zawiera:

(a) pierścień fenyłowy, (b) grupę karbonylową, (c) rozbudowane wiązania sprzężone, (d) grupę hydroksylową.

Zadanie 7

Peptydy i Białka



Fałdowanie białek

Wiadomo, że łańcuchy w białkach (polipeptydach) przyjmują wiele konformacji. Dla jednej konformacji główny łańcuch jest niemal w pełni rozciągnięty (jak w równoległych lub antyrównoległych harmonijkach β), a w innej konformacji jest on całkowicie pofałdowany (tak jak dla α -helisy).

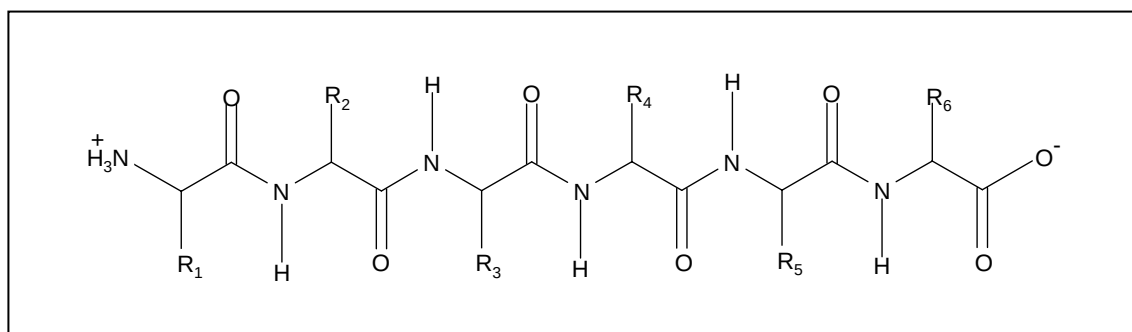
7.1 Odległość między dwoma końcami heksapeptydu, gdy znajduje się on w całkowicie rozciągniętej konformacji wynosi w przybliżeniu:

- (a) 10 Å, (b) 15 Å, (c) 20 Å, (d) 25 Å

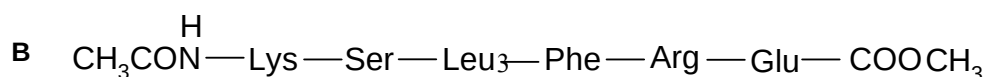
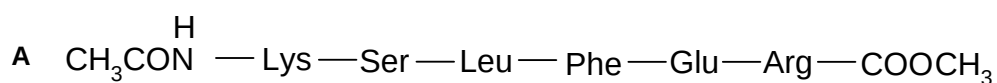
Aminokwas	Struktura	M. cz.. (Da)
Glu – Kwas glutaminowy	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	147
Hms – Homoseryna	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	119
Leu – Leucyna	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	131
Met – Metionina	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	149
Lys – Lizyna	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	146
Phe – Fenyloalanina	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	165

Arg – Arginina	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} $	174
Ser – Seryna	$ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	105

7.2 Zakładając, że następujący heksapeptyd ma konformację α -helisy, narysuj strzałkę łączącą atom tlenu oraz ugrupowanie amidowe NH, między którymi istnieje wiązanie wodorowe.



7.3 Następujące dwa heksapeptydy (**A** i **B**) wykazują kontrastowo różne konformacje w wodzie przy pH 7,0, szczególnie gdy ich grupy hydroksylowe seryny ulegają fosforylacji. **A** jest umiarkowanie skręcona w helisę i staje się bardziej zaawansowaną helisą przy fosforylacji seryny. **B** jest słabo skręcona w helisę i staje się kompletnie nieuporządkowana przy fosforylacji seryny. Narysuj łączące strzałki, pokazujące oddziaływania między resztami, które odpowiedzialne są za to różne zachowanie.



Rozważ następujący proces fałdowania/rozwijania trójpeptydowego segmentu w dużym białku. Zmiana entalpii swobodnej (ΔG) będzie zależeć od oddziaływania niepołałdowanego peptydu z rozpuszczalnikiem (wodą) i z resztą białka w stanie połałdowanym (patrz niżej). Załóż, że trójpeptyd składa się z jednego niepolarnego (hydrofobowego) i dwóch polarnych (hydrofilowych) reszt. Załóż następujące przybliżone zmiany swobodnych entalpii oddziaływań:

- (a) niepolarniej reszty i rozpuszczalnika (wody)

$$\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (b) niepolarniej reszty i pozostałej części białka

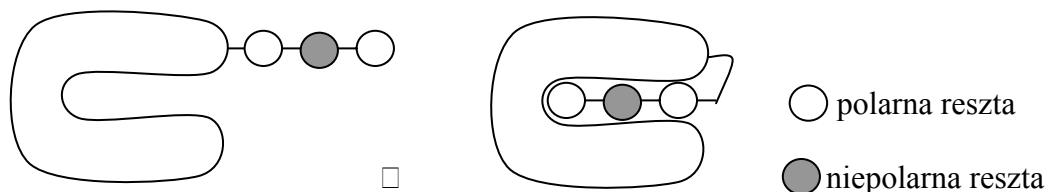
$$\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (c) polarnej reszty i rozpuszczalnika (wody)

$$\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (d) polarnej reszty i pozostałej części białka

$$\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Segment trójpeptydowy
w formie niepołałdowanej

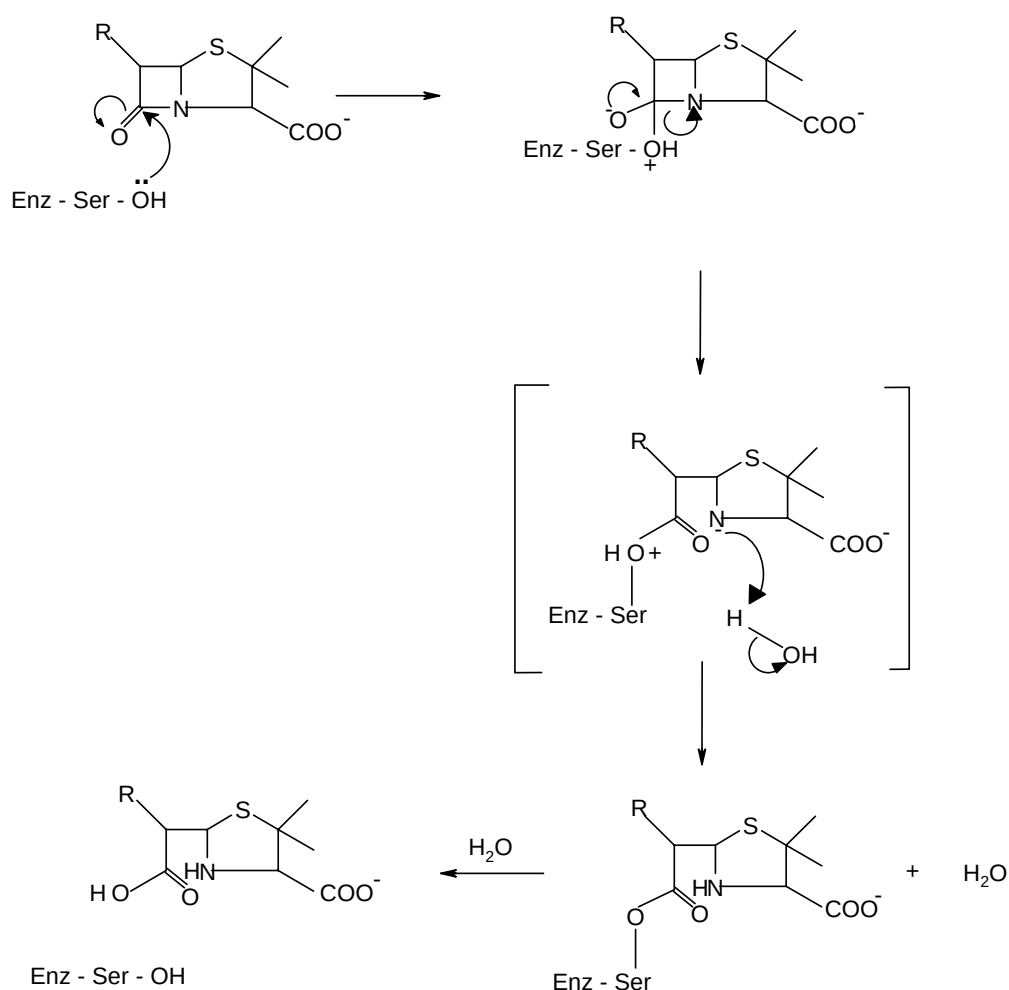
Segment trójpeptydowy w formie połałdowanej

7.4 Oblicz ΔG fałdowania trójpeptydowego segmentu.

7.5 Oblicz ΔG fałdowania trójpeptydowego segmentu dla przypadku, gdy wszystkie trzy reszty są polarne.

β – Laktamaza i oporność na leki

Penicyliny są skutecznymi lekami w zwalczaniu infekcji bakteryjnych. Jednak alarmującym zjawiskiem stał się rozwój bakterii opornych na leki. Oporność na penicylinę wynika z uwalniania enzymu zwanego β -laktamazą (znanego także jako penicylinaza), który inaktywuje penicylinę przez otwarcie jej pierścienia β -laktamowego. Mechanizm otwierania tego β -laktamowego pierścienia polega na nukleofilowym ataku przez grupę -OH seryny w aktywnym miejscu enzymu, zgodnie z poniższym schematem:



Spróbowano zbadać β -laktamazę produkowaną przez gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*). Kiedy czysty enzym traktowany jest znaczonego $[^{32}\text{P}]$ czynnikiem fosforylującym, znaczeniu ulega tylko aktywne miejsce serynowe. Analiza wykazała, że ta seryna (o masie

cząsteczkowej = 105 j.m. (Da)) stanowiła 0,35% wagowych β -laktamazy.

7.6 Oszacuj minimalną masę cząsteczkową tej β -laktamazy.

7.7 Przybliżona liczba reszt aminokwasowych obecnych w typowym białku tych rozmiarów wynosi: (a) 100, (b) 150, (c) 275, (d) 375

7.8 Dla określenia centrum aktywnego β -laktamazę poddano hydrolizie za pomocą specyficznego enzymu: trypsyny. Spowodowało to powstanie heksapeptydu P1 zawierającego aktywne miejsce serynowe. Analiza aminokwasów wykazała obecność następujących z nich, w równomolowych proporcjach: Glu, Leu, Lys, Met, Phe oraz Ser.

Potraktowanie P1 odczynnikiem Edmana (izotiocyjanianem fenylu) doprowadziło do powstania fenylthiohydantoinowej (PTH) pochodnej fenylalaniny i peptydu P2.

Potraktowanie P1 bromocyjanem (CNBr) doprowadziło do kwasowego tetrapeptydu P3 oraz dipeptydu P4.

Potraktowanie P2 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem, a następnie całkowita hydroliza doprowadziła do N-2,4-dinitrofenylo-Glu.

P1, P2 i P3 zawierają aktywne miejsce serynowe.

Na podstawie powyższych informacji podaj sekwencję aminokwasów w P1, P2, P3 i P4.

7.9 Oblicz masę cząsteczkową P3 w jednostkach masy (Daltonach) na podstawie informacji zawartych w Tabeli na s. *****.

7.10 Aktywne miejsce β -laktamazy zapewnia unikatowe mikrootoczenie, które nadaje katalitycznemu ugrupowaniu seryna-OH charakter niezwykle reaktywnego nukleofila.

Stała szybkości reakcji pierwszego rzędu dla reakcji katalizowanej przez β -laktamazę wynosi 350 s^{-1} . Dla hydrolizy penicyliny przez wolną serynę-OH (o stężeniu 1 mol dm^{-3}), stała szybkości reakcji pseudopierwszego rzędu wynosi $0,5 \text{ s}^{-1}$.

Na podstawie powyższych informacji oblicz efektywne stężenie tego nukleofila w aktywnym miejscu enzymu.

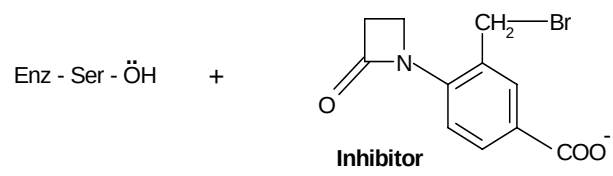
- 7.11** Cząsteczka konkurująca z penicyliną w wiązaniu się z aktywnym miejscem β -laktamazy może inhibować enzym. Stałe dysocjacji (K_D) dla kompleksu: inhibitor–laktamaza, dla trzech różnych inhibitorów, podane są niżej:

Inhibitor	Stała dysocjacji (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

Wskaż, który z tych inhibitorów jest najbardziej efektywny w ochronie penicyliny przed β -laktamazą.

Inhibitor β -laktamazy został starannie zaprojektowany. Przy wiązaniu się z aktywnym miejscem enzymu nukleofilowy atak grupy OH seryny powodował otwarcie β -laktamowego ugrupowania inhibitora i eliminację Br^- . Powstaje wtedy reaktywny elektrofil i przechwytuje aktywne miejsce w reszcie X, w ten sposób inaktywując enzym.

- 7.12** Na podstawie powyższej informacji zidentyfikuj utworzony elektrofil (A) i końcowy produkt (B) powstający przy inaktywacji enzymu przez pokazany niżej inhibitor:



A



B

XXXIII Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

ZADANIA LABORATORYJNE

Na stole laboratoryjnym znajduje się następujący sprzęt i odczynniki:

> do zadania 1 (synteza organiczna)

Zlewka(100 ml)	1
Kolby stożkowe (100 ml)	4
Wkraplacze	2
Bibuła filtracyjna (krążki)	4
Lejki	3
Szklana bagietka	1
Łaźnia lodowa	1
Cylindry miarowe (10 ml)	3
Plastikowa łopatka	1
Probówka	1
Statyw do probówek	1
Łaźnia wodna	1
Szkiełko zegarkowe	1

Zakorkowane probówki zawierające

roztwory:

H_2SO_4 (2,6 mol/dm³), 7,2 ml

Rozcieńczony roztwór H_2SO_4 , 10ml

Roztwór NaNO_2 (14% wag./obj.), 7 ml

Roztwór KI (26% wag./obj.) w 1 mol dm⁻³ H_2SO_4 ,
12 ml

Nasycony roztwór NaHCO_3 , 20 ml

Fiolki zawierające substancje stałe:

Kwas 2-aminobenzoowy, 1,0 g

Sproszkowany węgiel, 0,3 g

Na_2CO_3 , 3 g

> do zadania 2 (miareczkowanie kompleksometryczne)

Biureta, 25 ml 2

Kolby stożkowe, 250 ml 2

Lejki 2

Cylinder miarowy, 10ml 1

Cylinder miarowy, 50ml 1

Łopatka metalowa 1

Tryskawka 1

Butelki z odczynnikami: MnSO_4 (mianowany), 60 ml

Roztwór buforowy, 30 ml

Na_2EDTA (mianowany), 100 ml

Fiolki zawierające substancje

stałe chlorowodorek hydroksyloaminy, 0,3 g/fiolkę (2 fiolki)

NaF ; 1,5 g/fiolkę (2 fiolki)

Wskaźnik: Czerń eriochromowa T (proszek).

> do zadania 3 (kinetyka chemiczna)

Biureta, 50 ml 2

Kolby stożkowe, 100 ml 4

Lejki 2

Cylindry miarowe, 10 ml 2

Stoper 1

Butelki z odczynnikami:

roztwór $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mianowany) w HCl ($3,6 \text{ mol dm}^{-3}$), 100 ml

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mianowany), 100 ml

Roztwór KI (3 % wag./obj.), 30 ml

Wskaźnik skrobiowy, 15 ml

Fiolka zawierająca etanol, 1 ml

Zadanie laboratoryjne 1

Otrzymywanie kwasu 2-jodobenzoesowego

Zadanie laboratoryjne polega na otrzymaniu kwasu 2-jodobenzoesowego z kwasu 2-aminobenzoesowego. Procedura eksperymentalna polega na diazowaniu kwasu 2-aminobenzoesowego, po którym przeprowadza się reakcję z KI (w wodnym roztworze zakwaszonym H_2SO_4).

Sposób postępowania:

- 1) Przenieś ilościowo daną próbkę stałego kwasu 2-aminobenzoesowego do zlewki o pojemności 100 ml, umieszczonej w łaźni lodowej. Dodaj 7,2 ml H_2SO_4 (2,6 M) (oznaczonego jako H_2SO_4) i mieszaj dokładnie zawartość zlewki przez 1 minutę za pomocą szklanej pałeczki. Ochładzaj roztwór przez 5 minut.
- 2) Za pomocą cylindra miarowego odmierź 4,4 ml ochłodzonego roztworu NaNO_2 dostarczonego w fiolce, którą w celu ochłodzenia należy wcześniej umieścić w łaźni lodowej.
- 3) Za pomocą wkraplacza powoli dodawaj ochłodzony roztwór NaNO_2 do roztworu kwasu, stale łagodnie mieszając za pomocą szklanej pałeczki, tak aby otrzymać niemal przezroczysty roztwór (3-5 minut).
- 4) Usuń zlewkę z łaźni lodowej i dodaj powoli, mieszając, 9,4 ml roztworu KI z zakorkowanej probówki.
- 5) Pobierz gorącą wodę od asystenta. Utrzymuj zlewkę w gorącej wodzie przez 5 minut.
- 6) Odsącz surowy produkt i dokładnie przemyj go wodą destylowaną (10 ml). Połącz ciecz otrzymaną po przemyciu z głównym przesączem.
- 7) Zobojętnij tak połączony przesącz przez stopniowe dodawanie stałego Na_2CO_3 do zaniku

wydzielania się pęcherzyków gazu z cieczy. Wylej ten przesącz do odpowiedniego plastikowego kubła.

Oczyszczanie surowego produktu:

Umieść lejek zawierający osad w kolbie stożkowej o pojemności 100 ml. Za pomocą probówki nalej ok. 15 – 20 ml dostarczonego roztworu NaHCO_3 na sączek, tak aby całkowicie rozpuścić osad.

8) Wsyp proszek węglowy do przesączu i całość dokładnie wymieszaj. Przesącz roztwór dla usunięcia węgla.

9) Stopniowo dodawaj rozcieńczony H_2SO_4 do przesączu aż do zaniku wydzielania się z cieczy pęcherzyków gazu. Odsącz oczyszczony produkt. Za pomocą 10 – 15 ml wody destylowanej przemyj osad. Produkt ten, razem z bibułowym sączkiem, przenieś na szkiełko zegarkowe.

10) Przykryj produkt tym samym lejkiem i przekaz go asystentowi dla wysuszenia (przez minimum 1 godzinę).

Pamiętaj, że pod koniec części eksperymentalnej zawodów Twój produkt powinien zostać zważony przez asystenta a wynik zapisany.

Polecenia:

1.1 Wyznacz masę produktu (w gramach)

1.2. Oblicz teoretyczną wydajność przeprowadzonej syntezy (w odniesieniu do użytej ilości kwasu 2-aminobenzoowego)

1.3. Oblicz wydajność otrzymaną jako procent wydajności teoretycznej.

1.4. Określ barwę otrzymanego produktu: (a) brązowawo-żółta, (b) żółta, (c) bladożółta / kremowożółta, (d) brązowa, (e) jakakolwiek inna

1.5. Napisz zbilansowane równania reakcji:

(a) diazowania kwasu 2-aminobenzoowego za pomocą NaNO_2 i H_2SO_4

(b) reakcji KI z produktem diazowania

Zadanie laboratoryjne 2

Oznaczanie Mn(II) i Mg(II) w próbce

W tym doświadczeniu oznaczysz zawartości Mn (II) oraz Mg (II) w danej próbce za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego z użyciem mianowanego roztworu Na_2EDTA . Całkowitą zawartość jonów metali otrzymuje się z pierwszego miareczkowania. Następnie, poprzez dodanie odpowiedniej ilości stałego NaF, osiąga się selektywne i ilościowe uwolnienie EDTA z kompleksu Mg-EDTA. Tak uwolniona EDTA jest znów wiązana przez dodanie znanego **nadmiaru** mianowanego roztworu Mn (II). Ilość nieprzereagowanego Mn (II) jest wyznaczana przez odwrotne miareczkowanie z użyciem tego samego mianowanego roztworu Na_2EDTA . Z tych dwóch różnych wyników miareczkowania można otrzymać indywidualne zawartości każdego z jonów metali. Oba miareczkowania przeprowadza się z użyciem buforu ($\text{pH} = 10$) i czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Dwie próbki do analizy zawarte są w dwóch kolbach stożkowych o poj. 250 ml (oznaczonych jako *Trial I* i *Trial II*). Przeprowadź miareczkowania dla obydwu próbek i zapisz wyniki na arkuszu odpowiedzi.

Sposób postępowania

Masz do dyspozycji dwie biurety (25 ml). Napełnij jedną z nich danym mianowanym roztworem Na_2EDTA , a drugą – danym mianowanym roztworem Mn(II).

Miareczkowanie 1

Do próbki (zawartej w kolbie stożkowej o poj. 250 ml), dodaj całą ilość stałego chlorowodoru hydroksyloaminy z jednej fiołki, po czym dodaj 50 ml wody destylowanej. Za pomocą cylindra miarowego dodaj 10 ml roztworu buforowego ($\text{pH} = 10$) i jedną pełną metalową łopatkę stałego wskaźnika. Wytrząśnij dokładnie zawartość kolby i miareczkuj ten roztwór mianowanym roztworem EDTA, dopóki barwa próbki nie zmieni się z winnoczerwonej na niebieską. Zapisz odczyt swojej biurety (A ml). Pamiętaj, aby w czasie miareczkowania dokładnie wytrząsać zawartość kolby.

Miareczkowanie 2

Do tej samej kolby dodaj całą ilość stałego NaF zawartą w jednej fiołce i dobrze wytrząśnij zawartość przez minutę. Do tego roztworu dodaj następnie 20,0 ml mianowanego roztworu Mn(II) z drugiej biurety. Roztwór Mn(II) należy dodawać małymi porcjami (2-3 ml), czemu powinno towarzyszyć

dokładne mieszanie. Po dodaniu całej ilości roztworu Mn(II) wytrząsaj zawartość kolby przez dwie do trzech minut. Barwa roztworu zmieni się z niebieskiej na winnoczerwoną. Odmiareczkuj **nadmiar** Mn (II) w roztworze za pomocą mianowanego roztworu Na₂EDTA do zmiany barwy z winnoczerwonej na niebieską. Zapisz odczyt biurety (**B** ml).

Powtórz tę samą procedurę dla próbki oznaczonej jako Trial II.

Polecenia:

2.1. Podaj wyniki miareczkowań

2.2. Napisz zbilansowane równanie reakcji chemicznej między jonami Mg(II) i Mn(II) i Na₂EDTA (użyj symbolu Na₂H₂Y dla Na₂EDTA)

2.3. Napisz równanie reakcji uwalniania EDTA przez dodanie NaF do kompleksu Mg-EDTA

2.4. Oblicz masę Mg(II) i Mn(II) w gramach dla dowolnej z dwóch próbek (pokaż główne etapy obliczeń)

2.5. Zmiana barwy w punkcie końcowym (z winnoczerwonej na niebieską) w miareczkowaniu spowodowana jest: (a) tworzeniem kompleksu: metal – wskaźnik, (b) uwolnieniem wskaźnika z kompleksu metal-wskaźnik, (c) tworzeniem kompleksu metal-EDTA.

Zadanie laboratoryjne 3

Wyznaczanie stałej szybkości reakcji redoks między etanolem i chromem (VI)

Utlenianie alkoholi przez chrom(VI) stanowi podstawę analizy próbek oddechu na zawartość alkoholu. Rozcieńczony roztwór K₂Cr₂O₇ w obecności mocnego kwasu (tu: 3,6 mol dm⁻³ HCl) jest źródłem HCrO₄⁻, który jest utleniaczem zaangażowanym w tę reakcję. W tym doświadczeniu należy metodą miareczkową wyznaczyć *szybkość* reakcji między HCrO₄⁻ i CH₃CH₂OH. Dla danych warunków eksperymentalnych równanie kinetyczne upraszcza się do postaci:

$$\text{szybkość} = k[\text{HCrO}_4^-]^x$$

gdzie x jest rzędem reakcji.

Dla dowolnej chwili czasu aktualne stężenie HCrO₄⁻ otrzymuje się z wyników miareczkowania jodometrycznego.

Sposób postępowania:

W butelce masz do dyspozycji 100 ml mianowanego roztworu $K_2Cr_2O_7$ w HCl. Przenieś całą ilość absolutnego etanolu zawartego w fiolce do tej butelki i zamknij ją korkiem. Wymieszaj dokładnie zawartość, natychmiast włącz stoper, uznając ten moment czasu za $t = 0$. Napełnij biuretę tym roztworem. Po każdych 10 minutach pobierz 10,0 ml tego roztworu do czystej kolby stożkowej, zawierającej 4 ml danego roztworu KI. Roztwór przyjmie barwę brązową. Miareczkuj ten roztwór danym mianowanym roztworem $Na_2S_2O_3$ aż do zmiany barwy na bładozielonkawo-żółtą. Dodaj 2 ml wskaźnika skrobiowego i kontynuuj miareczkowanie do zmiany barwy z niebieskiej na bładozieloną. Zapisz wskazanie biurety w arkuszu odpowiedzi. Powtarzaj tę procedurę w przedziałach 10-minutowych, aby otrzymać cztery odczyty.

3.1. Napisz możliwe produkty utleniania w reakcji $HCrO_4^-$ z CH_3CH_2OH .

3.2. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej między $HCrO_4^-$ oraz I^-

3.3. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej przebiegającej w czasie miareczkowania

3.4. Podaj główne etapy obliczeń stężenia $HCrO_4^-$ ($mol\ dm^{-3}$) dla dowolnego odczytu biurety.

3.5. Oblicz stężenia $HCrO_4^-$ dla kolejnych czasów

3.6. Narysuj wykres $\ln [HCrO_4^-]$ w funkcji czasu

3.7. Z przebiegu wykresu wyznacz rząd (x) reakcji względem $HCrO_4^-$

3.8. Wyznacz stałą szybkości tej reakcji

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

Rozwiązanie zadania 1

Przykładowe wyniki:

1.1. Masa pustego szkiełka zegarkowego = 20,674 g

Masa szkiełka zegarkowego z produktem = 22,117 g

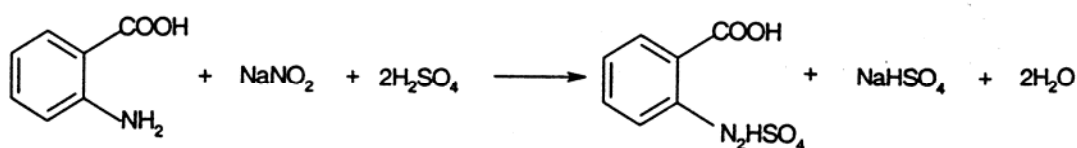
Masa produktu: 1,443 g (po wysuszeniu: 1,262 g)

1.2. Obliczona wydajność teoretyczna (odniesiona do ilości kwasu 2-aminobenzoowego) = 1,808 g

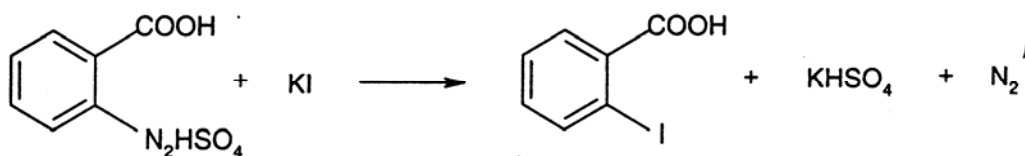
1.3. Formalnie (przed wysuszeniem produktu) obliczona wydajność, jako procent wydajności teoretycznej = 79,81 %

1.4. Liczba otrzymanych punktów zależała następująco od wyboru barwy: c) 4 pkt, b) 3 pkt, a) 2 pkt, d) 1 pkt, e) 0 pkt.

1.5 (a)



(b)



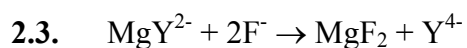
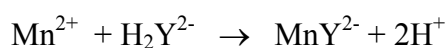
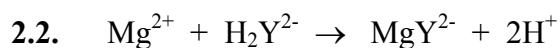
Rozwiązanie zadania 2

Stężenie mianowanego Na₂EDTA : 0,0500 mol dm⁻³

Stężenie roztworu Mn (II): 0,0500 mol dm⁻³

2.1. Przykładowe wyniki:

	Trial I		Trial II	
	Miareczko- wanie 1 (A)	Miareczko- wanie 2 (B)	Miareczko- wanie 1 (A)	Miareczko- wanie 2 (B)
Początkowy od- czyt biurety (ml)	0,00	0,00	0,00	0,00
Końcowy od- czyt biurety (ml)	14,95	14,65	14,70	15,00
Objętość Na ₂ EDTA (ml)	14,95	14,65	14,70	15,00



2.4 $\Sigma n = n_{\text{Mg}} + n_{\text{Mn}} = V_{\text{EDTA}}(\mathbf{A}) \times c_{\text{EDTA}} = 14,70 \text{ ml} \times 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} = 0,7350 \text{ mmol}$

$n_{\text{Mg}} = n_{\text{Mn}}(\text{dodane}) - V_{\text{EDTA}}(\mathbf{B}) \times c_{\text{EDTA}} = 20,00 \text{ ml} \times 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} - 15,00 \text{ ml} \times 0,0500 \text{ mol dm}^{-3} = 0,2500 \text{ mmol}.$

$m_{\text{Mg}} = n_{\text{Mg}} \times M_{\text{Mg}} = 6,08 \text{ mg}$

$n_{\text{Mn}} = \Sigma n - n_{\text{Mg}} = 0,4850 \text{ mmol}$

$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} \times M_{\text{Mn}} = 26,64 \text{ mg}$

2.5. Prawidłowa jest odpowiedź (b)

Rozwiązanie zadania 3

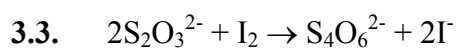
Stężenie mianowanego roztworu Na₂S₂O₃ : $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$

Stężenie HCrO₄⁻ dla $t = 0$: $0,0074 \text{ mol dm}^{-3}$

Przykładowe wyniki:

	Miareczkowa nie 1 [10 min.]	Miareczkowa nie 2 [20 min.]	Miareczkowa nie 3 [30 min.]	Miareczkowa nie 4 [40 min.]
Początkowy odczyt biurety (ml)	0,00	0,00	0,00	0,00
Końcowy odczyt biurety (ml)	16,35	12,41	9,18	6,82
Objętość Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	16,35	12,41	9,18	6,82

3.1. aldehyd octowy CH₃CHO, kwas octowy CH₃COOH



3.4. Z równań reakcji wynika stechiometryczna zależność:

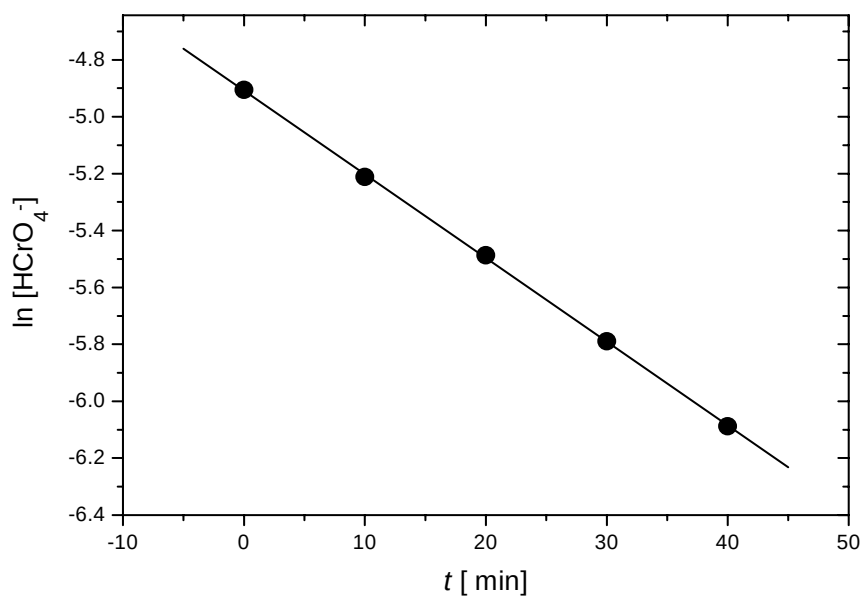
$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3n(\text{HCrO}_4^-), \text{ a zatem } c(\text{HCrO}_4^-) = \frac{c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3V(\text{HCrO}_4^-)}$$

Na przykład dla $t = 10 \text{ min}$ $c(\text{HCrO}_4^-) = \frac{0,0100 \times 16,35}{3 \times 10} = 0,00545 \text{ mol dm}^{-3}$

3.5. Stężenia (mol dm⁻³) HCrO₄⁻ dla różnych czasów:

Czas (min.)	[HCrO ₄ ⁻]	ln [HCrO ₄ ⁻]
0	0,00740	-4,906
10	0,00545	-5,212
20	0,00414	-5,487
30	0,00306	-5,789
40	0,00227	-6,088

3.6.



3.7. Liniowość wykresu kinetycznego w układzie współrzędnych $\ln c(\text{HCrO}_4^-) = f(t)$ jednoznacznie wskazuje, że reakcja jest rzędu pierwszego względem HCrO_4^- (tzn. $x = 1$).

3.8. Parametry równania linii prostej $Y = A + BX$ ($\ln c = \ln c_0 - kt$) dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów do punktów eksperymentalnych przedstawionych na wykresie mają następujące wartości: $A = -4,9082$; $B = 0,0294 \text{ min}^{-1}$ (ze współczynnikiem korelacji $r = -0.99988$). Zatem, po zaokrągleniu, stała szybkości $k = 0,03 \text{ min}^{-1}$ (co dokładnie odpowiada wymaganej prawidłowej wartości).

Rozwiązania zadań teoretycznych

Zadanie 1

1.1. Największa długość fali λ_L odpowiada wartości $n = 3$.

Dla He^+ :

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\lambda_L = 1641,1 \text{ \AA}$$

1.2.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

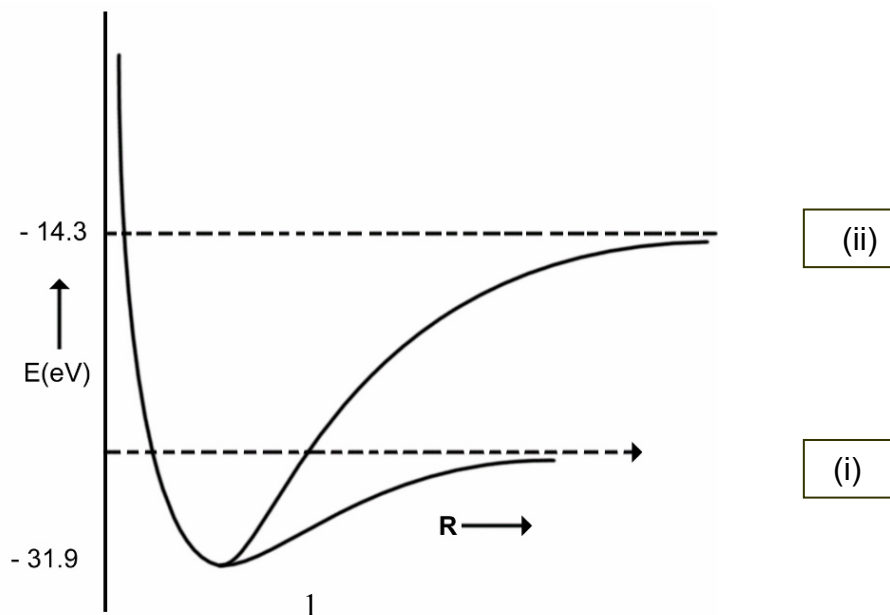
$$E = -hcR_H = -13,6 \text{ eV}$$

1.3. Najniższa energia = $-207 \times 13,6 = -2,82 \text{ keV}$

Promień pierwszej orbity Bohra = $0,53/207 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

1.4. Prawdopodobieństwo = $|\psi(a_0)|^2 4\pi a_0^2 \times 0,001a_0 = 0,004e^{-2} = 5,41 \times 10^{-4}$

1.5.



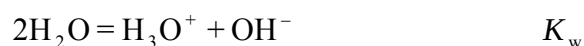
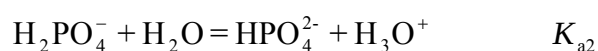
1.6. Droga 1 - energia dysocjacji = 4,7 eV, droga 2 - energia dysocjacji = 17,6 eV.

1.7. Efekt energetyczny = -13,6 - (-14,3) = 0,7 eV

1.8. $-13,6 + 27,2Z_{\text{eff}}^2 = 0,7$; $Z_{\text{eff}} = 0,7$

Zadanie 2

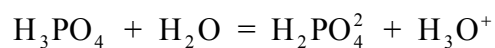
2.1. Sprzężoną zasadą dla jonu H_2PO_4^- jest jon HPO_4^{2-} .



$$\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{b2} = \text{p}K_w = 14$$

$$\text{p}K_{b2} = 6,79$$

2.2. Stężenie $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,5/98 = 0,0051 \text{ mol dm}^{-3}$



$$0,0051 - x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$$

$$\text{p}K_{a1} = 2,12 \quad \text{czyli} \quad K_{a1} = 7,59 \times 10^{-3}$$

$$7,59 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{x^2}{0,0051 - x}$$

$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,49 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a zatem $\text{pH} = 2,46$.

2.3. Niech

$$f_0 = \frac{[\text{H}_3\text{X}]}{C} \quad , \quad f_1 = \frac{[\text{H}_2\text{X}^-]}{C} \quad , \quad f_2 = \frac{[\text{HX}^{2-}]}{C} \quad , \quad f_3 = \frac{[\text{X}^{3-}]}{C}$$

oznaczają ułamki stężeniowe różnych form fosforanowych, gdzie C jest całkowitym początkowym stężeniem H_3X ($X = PO_4$).

$$f_0 + f_1 + f_2 + f_3 = 1$$

$$K_{a1} = \frac{[H_2X][H_3O^+]}{[H_3X]} = \frac{f_1}{f_0} [H_3O^+]$$

$$K_{a2} = \frac{[HX^{2-}][H_3O^+]}{[H_2X^-]} = \frac{f_2}{f_1} [H_3O^+]$$

$$K_{a3} = \frac{[X^{3-}][H_3O^+]}{[HX^{2-}]} = \frac{f_3}{f_2} [H_3O^+]$$

Równania te prowadzą do wyrażeń:

$$f_0 = \frac{[H_3O^+]^3}{D}, \quad f_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]^2}{D}, \quad f_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]}{D}, \quad f_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{D}$$

gdzie:

$$D = K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+] + K_{a1}[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]^3$$

Podstawiając wartości: $K_{a1} = 7,59 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,17 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,79 \times 10^{-13}$, $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$

mol dm^{-3} otrzymujemy następujące wartości ułamków stężeniowych:

$$H_3PO_4: \quad f_0 = 8,10 \times 10^{-6}$$

$$H_2PO_4^-: \quad f_1 = 0,618$$

$$HPO_4^{2-}: \quad f_2 = 0,382$$

$$PO_4^{3-}: \quad f_3 = 1,83 \times 10^{-6}$$

2.4. Niech S oznacza molową rozpuszczalność $Zn_3(PO_4)_2$ w wodzie glebowej.

$$[Zn^{2+}] = 3 S.$$

Całkowite stężenie różnych form fosforanowych = $2S$.

$$[PO_4^{3-}] = f_3 \times 2S$$

Z obliczeń w p. 2.2 wynika, że dla $pH = 7$ $f_3 = 1,83 \times 10^{-6}$.

$$\text{Iloczyn rozpuszczalności } K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9,1 \times 10^{-33} = [3S]^3[f_3 \times 2S]^2$$

$$\text{Rozpuszczalność } \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zadanie 3

3.1. Prawidłowa jest odpowiedź (c).

3.2. Ponieważ $\Delta S_{\text{ukł}}$ nie zależy od drogi procesu, jej zmiana jest taka sama jak dla izotermicznego odwracalnego rozprężania gazu doskonałego:

$$\Delta S_{\text{ukł}} = nR \ln \frac{V_k}{V_p} = 27,4 \text{ JK}^{-1}$$

$$\mathbf{3.3.} \quad q = p_{\text{zewn}} \Delta V; \quad \Delta S_{\text{oto}} = -\frac{q}{T} = -6,94 \text{ JK}^{-1}$$

3.4. $\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{ukł}} + \Delta S_{\text{oto}} = 20,5 \text{ JK}^{-1}$. Jest to wynik zgodny z II zasadą termodynamiki (zmiana entropii uniwersum nie jest ujemna).

3.5. Prawidłowa jest odpowiedź (b)

3.6. Prawidłowa jest odpowiedź (a)

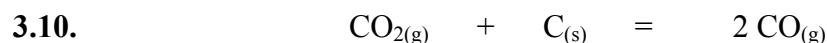
$$\mathbf{3.7.} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ stąd } \Delta H_{\text{sub}} = 26,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$\mathbf{3.8.} \quad \Delta H^0 = 172,45 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^0 = 176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{ a zatem}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 120 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Skoro ΔG^0 , to zgodnie z izotermą van't Hoffa: $\Delta G^0 = -RT \ln K$, stała równowagi K jest istotnie mniejsza od jedności.

$$\mathbf{3.9.} \quad \Delta G^0 = 0 \text{ gdy } \Delta H^0 = T\Delta S^0, \text{ stąd } T = 980 \text{ K.}$$



Liczba moli	$1-\alpha$	2α
Ciśnienie cząstkowe	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times 5$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times 5$
$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$, stąd $p_{\text{CO}} = 3,7$ bar.		

Zadanie 4

4.1. $N = N_0 e^{-0,693t/t_{1/2}}$

$$\frac{N_0 - N}{N} = e^{0,693t/t_{1/2}} - 1$$

$(N_0 - N)$ = całkowita liczba atomów ^{232}Th , które uległy rozpadowi = całkowita liczba utworzonych atomów ^{208}Pb .

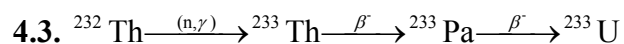
$$\frac{N_0 - N}{N} = 0,104$$

$$e^{0,693t/1,41 \times 10^{10}} = 1,104, \text{ a zatem } t = 2,01 \times 10^9 \text{ lat.}$$

4.2. Niech x oznacza poszukiwany stosunek izotopów.

$$x = e^{+0,693t/t_{1/2}} - 1$$

gdzie $t = 2,01 \times 10^9$ lat, natomiast $t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ lat. Zatem $x = 0,366$.



4.4. Liczba atomów ^{101}Mo (N_1) w próbce po jednym okresie połowicznego rozpadu wynosi 25000.

Liczba atomów ^{101}Tc (N_2) dana jest zależnością:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

gdzie N_0 (= 50000) jest początkową liczbą atomów ^{101}Mo .

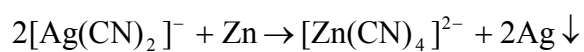
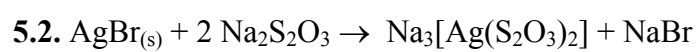
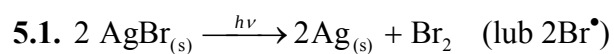
$$\lambda_1 = \frac{0,693}{14,6} \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{0,693}{14,3} \text{ min}^{-1}$$

Dla $t = 14,6 \text{ min}$ $N_2 = 17203$.

Liczba atomów ^{101}Ru (N_3) dla czasu $t = 14,6 \text{ min}$ wynosi: $N_3 = N_0 - N_1 - N_2 = 7797$ atomów.

Zadanie 5

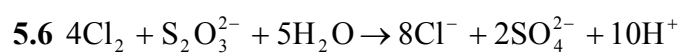


5.4.

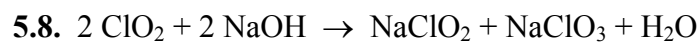
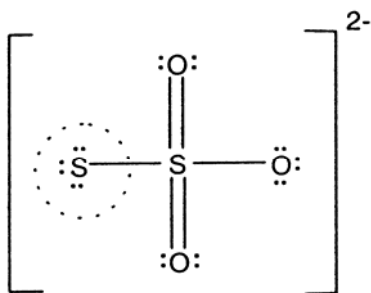
Wzór	Struktura
ClF_3	
BrF_5	
IF_7	

5.5.

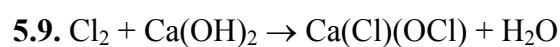
Masa	Forma	
162	I^{35}Cl	
164	I^{37}Cl	
466	$\text{I}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$	
476	$\text{I}_2^{37}\text{Cl}_6$	



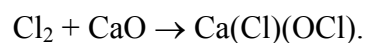
5.7.



X Y



lub



Prawidłowe są również reakcje prowadzące do analogicznych połączeń sodu.

5.10. Stopnie utlenienia chloru: -1 oraz +1.

5.11. Prawidłowa jest odpowiedź (b)

5.12. RbBr

5.13, Dla struktury typu CsCl: krawędź komórki elementarnej $a = 2r_{\cdot}$.

Przekątna sześcianu $a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-)$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

5.14. $\lambda = 2d \sin \theta$

$$d_{200} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = 314 \text{ pm}$$

$$d_{200} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} = \frac{a}{(2^2 + 0^2 + 0^2)^{1/2}} = \frac{a}{2}$$

$$a = 628 \text{ pm}$$

5.15.

Drudzy najbliżsi sąsiedzi			Trzeci najbliżsi sąsiedzi		
Liczba	Znak ładunku	odległość (pm)	Liczba	Znak ładunku	odległość (pm)
12	+	444	8	-	544

5.16. Najmniejsza wartość θ odpowiada płaszczyźnie o wskaźnikach hkl = (111)

$$d = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{628}{\sqrt{3}} = 363 \text{ pm}$$

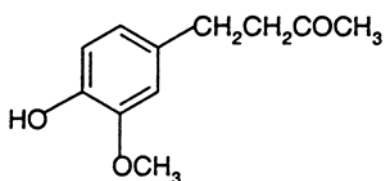
$$\sin \theta_{111} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \times 363 \text{ pm}} = 0,212, \text{ a zatem } \theta = 12,2^\circ.$$

Zadanie 6

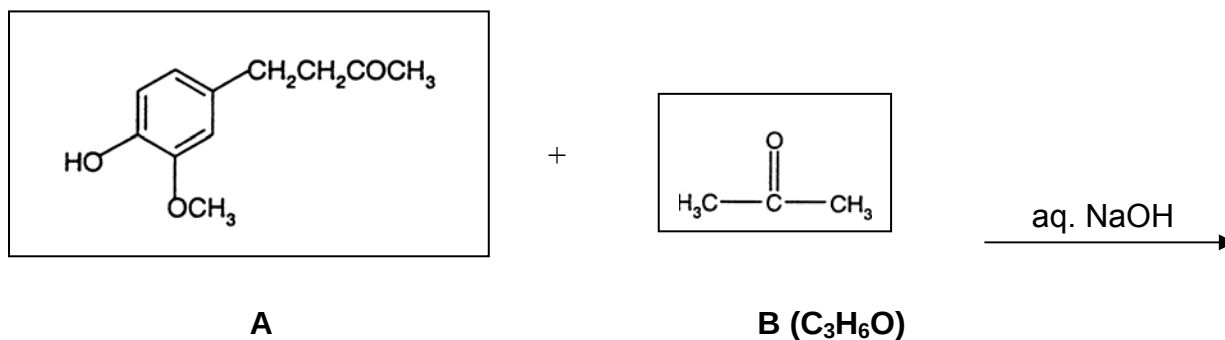
6.1. Prawidłowe są odpowiedzi (c) i (d).

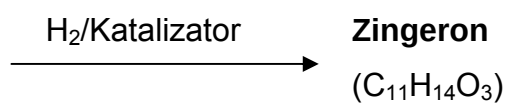
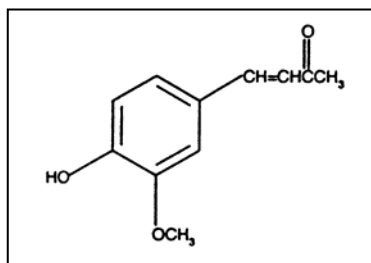
6.2. (i) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, (ii) OH, OCH_3 , (iii) 1,2,4

6.3.



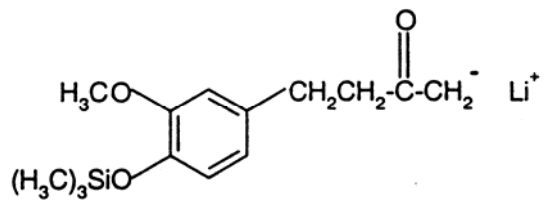
6.4



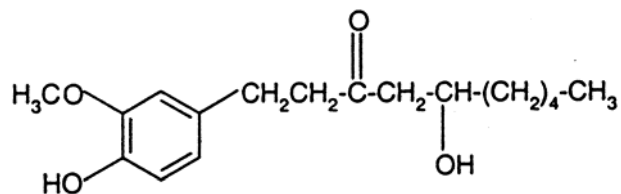


C

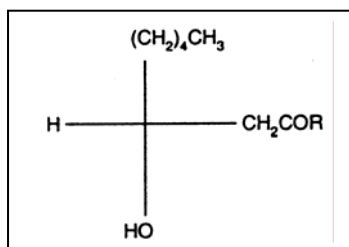
6.5. (i)



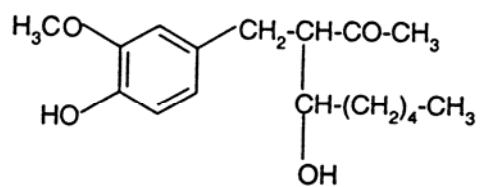
(ii)



(iii)

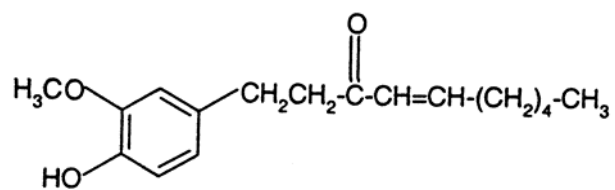


(iv)



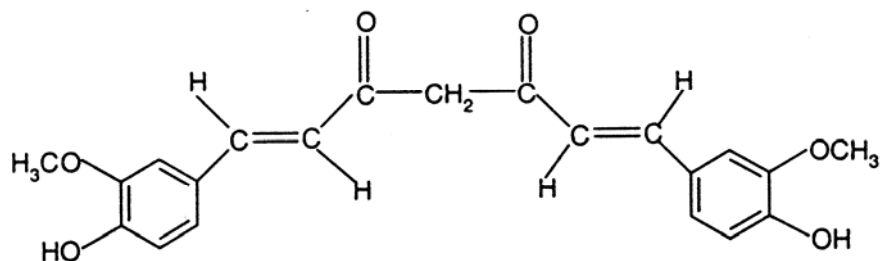
(v) Prawidłowa jest odpowiedź (b)

(vi)

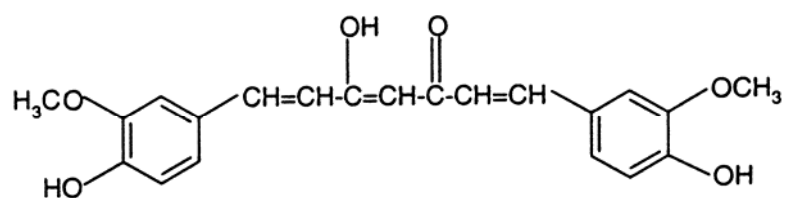


6.6.

(i)



(ii)

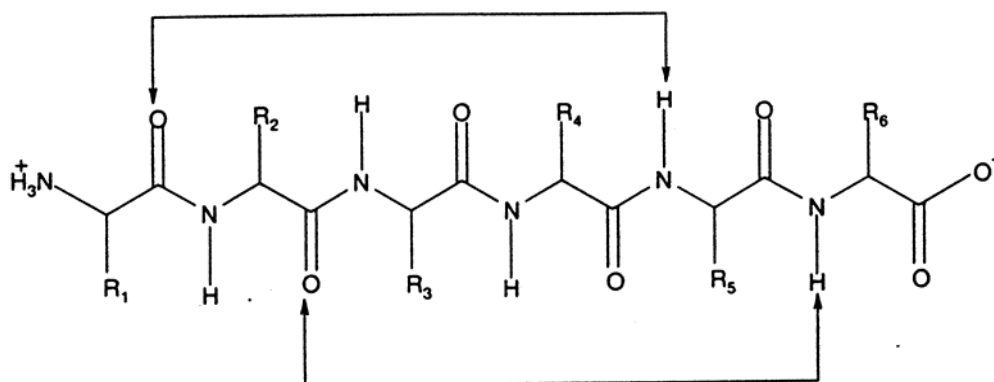


(iii) Prawidłowa jest odpowiedź (c).

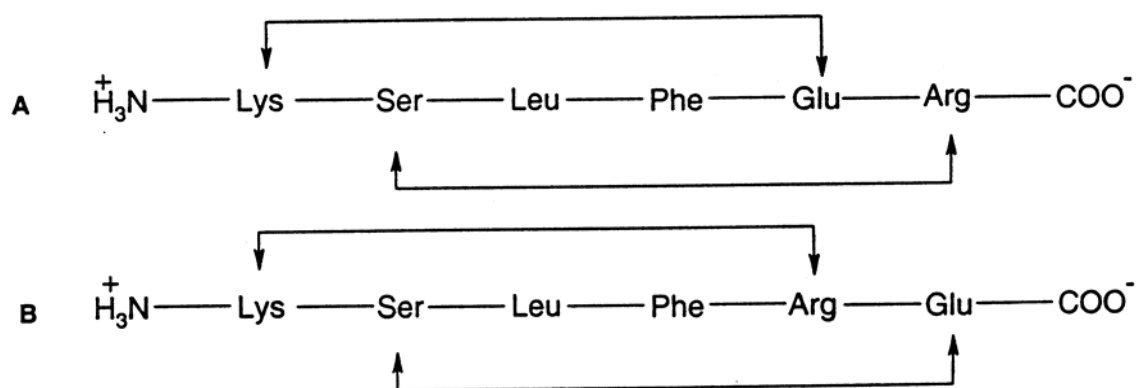
Zadanie 7

7.1. Prawidłowa jest odpowiedź (c).

7.2.



7.3.



7.4. $\Delta G = -8 - (-16 \times 2) + (-4 \times 1) + (-14 \times 2) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$

7.5. $\Delta G = -(14 \times 3) - (-16 \times 3) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.6.

$$\frac{105 \times 100}{0,35} = 30000 \text{ Da}$$

7.7. Prawidłowa jest odpowiedź (c)

7.8. P1: Phe-Glu-Ser-Met-Leu-Lys

P2: Glu-Ser-Met-Leu-Lys

P3: Phe-Glu-Ser-Hms/Met (Hms punktowana wyżej niż Met)

P4: Leu-Lys

7.9. Phe-Glu-Ser-Hms

$(165+147+105+119 \text{ (lub 149)}) - 3\text{H}_2\text{O} = 536 - 54 = 482 \text{ (lub 512) Da}$

7.10. 700 mol dm^{-3}

7.11. Prawidłowa jest odpowiedź (c)