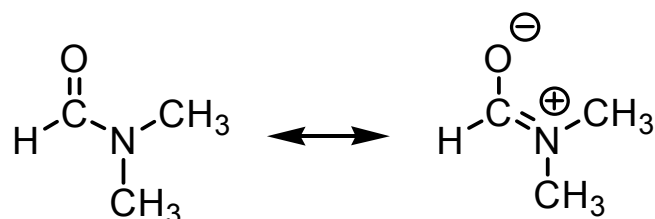


37. IChO ZADANIA TEORETYCZNE

Zadanie 1: Chemia amidów i fenoli

W wyniku kondensacji kwasów karboksylowych z aminami powstają amidy. Na przykład, produktem kondensacji kwasu mrówkowego z dimetyloaminą jest *N,N*-dimetyloformamid (DMF), budowa cząsteczki którego może być opisana następującymi strukturami rezonansowymi:



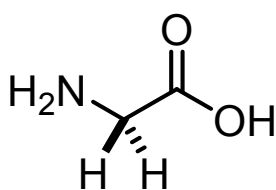
- 1.1. Jaką kolejność temperatur topnienia przewidujesz dla następujących amidów: *N,N*-dimetyloformamidu (związek **A**), *N*-metyloacetamidu ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, związek **B**), propionamidu ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, związek **C**). Ustaw te związki w kolejności od najwyższej do najniższej temperatury topnienia:

_____ > _____ > _____ (wstaw w odpowiednie miejsca symbole **A**, **B**, **C**)

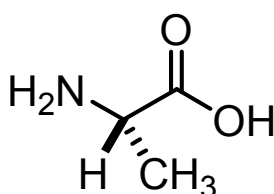
- 1.2. Grupę karbonylową wykrywa się zwykle w widmach w podczerwieni dzięki charakterystycznemu silnemu pasmu absorpcji. Położenie tego pasma zależy od siły wiązania $\text{C}=\text{O}$, która z kolei powiązana jest z długością tego wiązania. W amidach, siłę wiązania w grupach karbonylowych można oszacować na podstawie struktur rezonansowych pokazanych wyżej. Na przykład, w widmie cycloheksanonu obserwuje się absorpcję grupy karbonylowej przy 1715 cm^{-1} . Biorąc tę wartość za podstawę odpowiedz, jaką częstość pasma absorpcji przewidujesz dla grupy karbonylowej w propionamidzie? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących stwierdzeń:
- (a) 1660 cm^{-1} , ponieważ wiązanie $\text{C}=\text{O}$ jest krótsze
 - (b) 1660 cm^{-1} , ponieważ wiązanie $\text{C}=\text{O}$ jest dłuższe
 - (c) 1740 cm^{-1} , ponieważ wiązanie $\text{C}=\text{O}$ jest krótsze
 - (d) 1740 cm^{-1} , ponieważ wiązanie $\text{C}=\text{O}$ jest dłuższe

1.3. Glicyna ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) jest α -aminokwasem. Trzy cząsteczki glicyny mogą utworzyć tripeptyd Gly-Gly-Gly dzięki wiązaniom amidowym, powstałym z jednoczesną eliminacją dwóch cząsteczek wody. Narysuj wzór strukturalny tego tripeptydu.

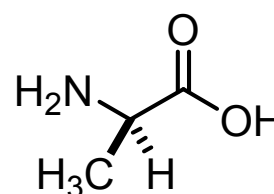
1.4. Jeśli cząsteczka α -aminokwasu zawiera grupę boczną, pojawia się możliwość wystąpienia izomerii optycznej. Na przykład, L-alanina i D-alanina stanowią dwa enancjomery. Ile jest wszystkich możliwych liniowych tripeptydów, które mogą utworzyć się z następujących aminokwasów: glicyna, L-alanina i D-alanina, jako substratów w reakcji kondensacji?



Glicyna (Gly)



L-alanina (L-Ala)



D-alanina (D-Ala)

1.5. Ile spośród tripeptydów, wymienionych w odpowiedzi na pytanie zawarte w p. 1.4, jest optycznie czynnych?

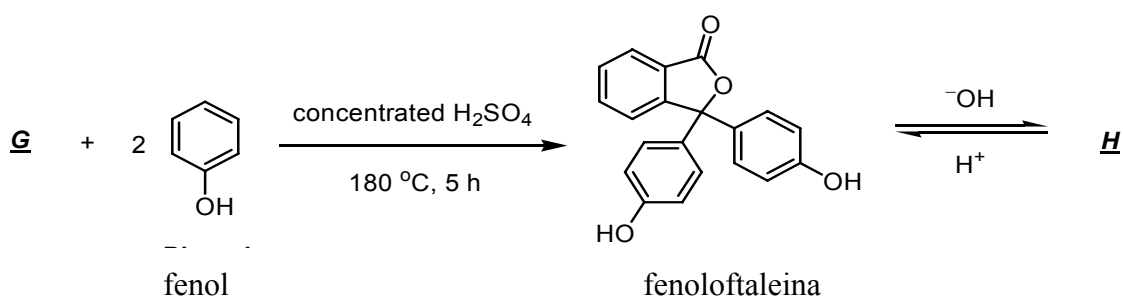
Obecnie żel poliakryloamidowy szeroko stosuje się w elektroforezie (PAGE – *PolyAcrylamide Gel associated with Electrophoresis*) do analizy białek i kwasów nukleinowych. Jednak jednym z pierwszych zastosowań tego żelu było rozdzielanie związków fenolowych metodą chromatografii cienkowarstwowej. Pochodne fenolu podstawione różnymi grupami wykazują różnice kwasowości. Im większa jest kwasowość fenolu, tym silniej wiąże się on z żelem PAGE.

1.6. Który z podanych związków: fenol (związek **D**), 4-metylofenol (związek **E**) czy 4-nitrofenol (związek **F**) będzie wiązał się silniej z żelem poliamidowym? Uporządkuj te trzy związki w kolejności malejącego powinowactwa do wiązania się z żelem:

_____ > _____ > _____

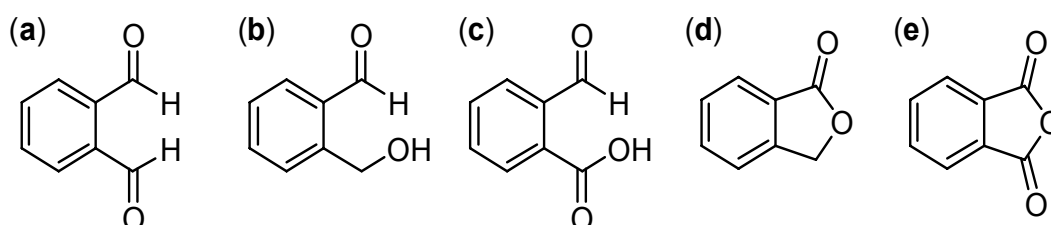
(wstaw w odpowiednie miejsca symbole **D**, **E**, **F**)

Maksimum absorpcji cząsteczki w widmie w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV-Vis) zależy od liczby sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu. Związek zawierający więcej niż 5 sprzężonych wiązań podwójnych wykazuje tendencję do absorpcji światła widzialnego i w związku z tym jest barwny, wykazując barwę dopełniającą. Na przykład, fenoloftaleina (używana powszechnie jako wskaźnik alkacymetryczny), która jest bezbarwna w środowisku kwaśnym i obojętnym, zabarwia się na malinowo w roztworach zasadowych (pH 8,3-10,0).



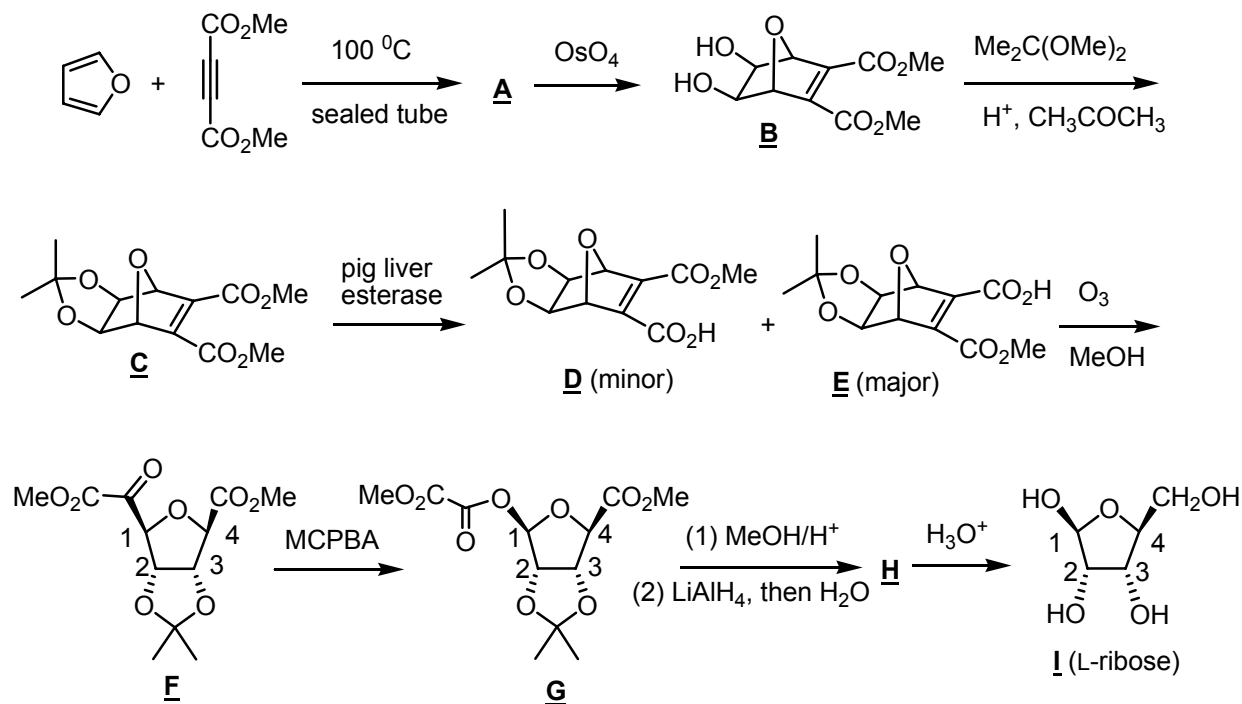
1.7. Narysuj wzór strukturalny związku **H** tworzącego się z fenoloftaleiny w wodnym roztworze NaOH, a wywołującego jego malinowe zabarwienie.

1.8. Prosta droga syntezy fenoloftaleiny polega na kondensacji związku **G** z dwoma równoważnikami fenolu. Który z podanych niżej związków jest najbardziej odpowiedni jako substancja **G** do realizacji tej przemiany ?



Zadanie 2: Synteza organiczna i stereochemia

Naturalne węglowodany powstają w roślinach w procesie fotosyntezy; węglowodany nienaturalne można natomiast otrzymywać syntetycznie. Następujący schemat pokazuje drogę syntezy nienaturalnej L-rybozy (związku **I**).



- 2.1. Związek **A** ma wzór sumaryczny: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Narysuj wzór strukturalny związku **A**.
- 2.2. Rozpatrując chemiczną istotę kolejnych przemian od **A** do **C**, wskaż, które z poniższych stwierdzeń jest prawdziwe (T), a które fałszywe (F):
- (a) OsO_4 jest czynnikiem utleniającym w reakcji przemiany **A** w **B**.
 - (b) MeOH (metanol) tworzy się jako produkt uboczny w reakcji przemiany **B** w **C**.
 - (c) protony działają jako katalizator w reakcji przemiany **B** w **C**.
 - (d) związek **C** będzie także powstawał, chociaż z małą wydajnością, w nieobecności $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$.

Esteraza z wątroby świni jest enzymem, który może katalizować hydrolizę estrów do kwasów karboksylowych. W wyniku hydrolizy związku **C** pod działaniem esterazy z wątroby świni powstaje mieszanina enancjomerów **D** i **E**, spośród których **E** jest składnikiem głównym. Skręcalność właściwa mieszaniny wynosi $[\alpha]_D^{20} = -37,1^\circ$. Dalsze oczyszczanie

przez rekrytalizację pozwala na uzyskanie czystego enancjomeru **E** o skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{20} = -49,0^\circ$.

2.3. Jaki jest stosunek molowy **D/E** w mieszaninie produktów przed rekrytalizacją? Przedstaw odpowiednie obliczenia.

2.4. W wyniku reakcji związku **F** z kwasem m-chloronadbenzoesowym (MCPBA) tworzy się związek **G**. Wskaż, które z poniższych stwierdzeń jest prawdziwe (T), a które fałszywe (F):

(a) W reakcji następuje utlenianie związku **F**.

(b) Wstawiony w wyniku reakcji atom tlenu pochodzi z MCPBA.

(c) Konfiguracja absolutna R/S na węglu C-1 pozostaje niezmienna przed i po reakcji.

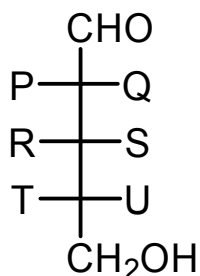
Wzór sumaryczny związku **H** wynosi $C_9H_{16}O_5$. Dane 1H NMR dla **H** są następujące:
 1H NMR ($CDCl_3$) δ 1,24 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 3,24 (m, 1 H), 3,35 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

2.5. Narysuj wzór przestrzenny związku **H**.

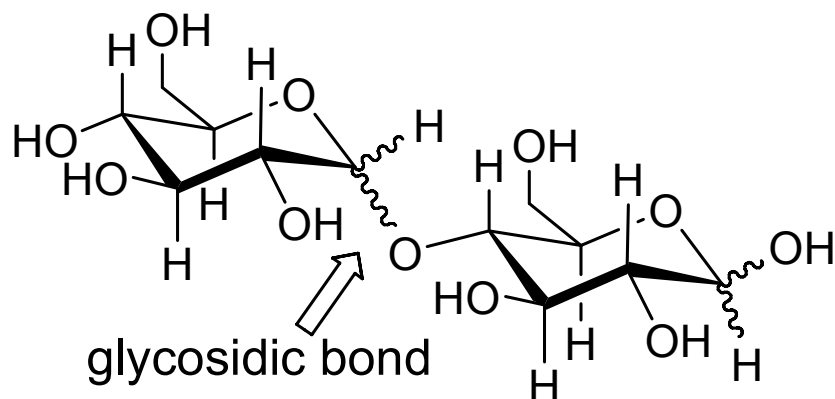
2.6. Przypisz konfigurację absolutną (R lub S) w związku **I** kolejnym atomom węgla C-1, C-2, C-3 i C-4:

C-1: ____; C-2: ____; C-3: ____; C-4: ____.

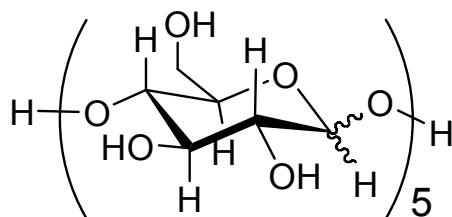
2.7. Jakie podstawniki kryją się pod literami: P, Q, R, S, T i U w następującym wzorze Fischera związku **I** (L-rybozy)?



Disacharydy są związkami złożonymi z dwu podjednostek monosacharydowych połączonych wiązaniem glikozydowym. Polisacharydy zawierają od zaledwie dziesięciu aż do tysięcy podjednostek monosacharydowych. Przykład disacharydu pokazany jest niżej:



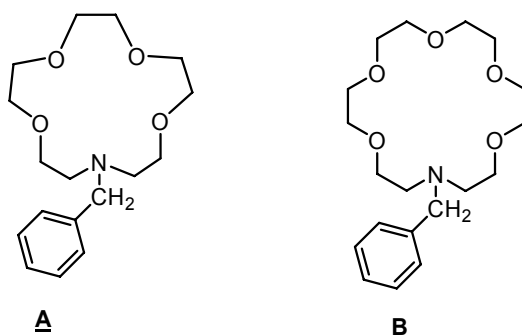
2.8. Ile różnych struktur diastereoizomerycznych można przyporządkować pentasacharydowi **J** zbudowanemu z pięciu jednostek D-glukozy, o ogólnej budowie pokazanej niżej?



pentasacharyd **J** złożony z cząsteczek D-glukozy

Zadanie 3: Fotochemia organiczna i fotofizyka

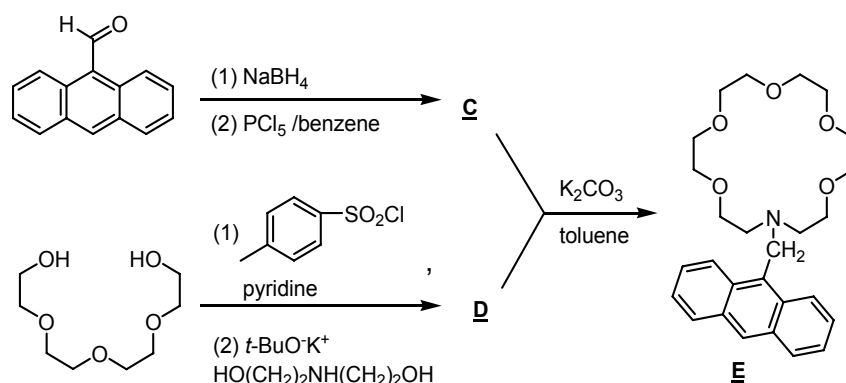
Etery koronowe wykazują zdolność wiązania jonów alkalicznych zależną od wzajemnych rozmiarów obu partnerów. Na przykład, etery azakoronowe **A** i **B** charakteryzują się różnymi stałymi trwałości związków kompleksowych z jonami Na^+ , K^+ i Cs^+ .



Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ($\log_{10} K$)	
		Compound A	Compound B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

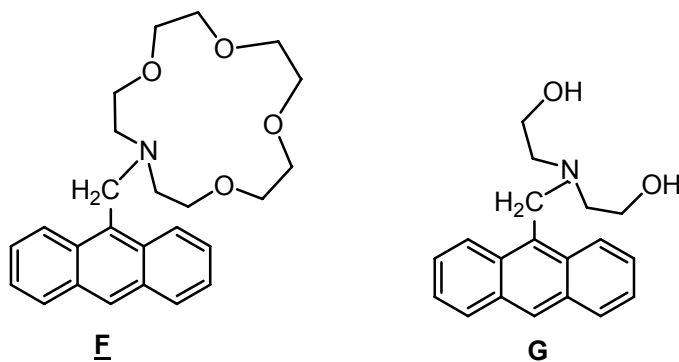
Antracen wykazuje silną fluorescencję o maksimum emisji przy długości fali 325 nm. Łącząc zdolności selektywnego wiązania jonów metali alkalicznych przez etery azakoronowe i właściwości fluorescencyjne antracenu opracowano jonoselektywny czujnik fluorescencyjny **E**.

3.1. Narysuj wzory strukturalne związków **C** i **D** w następującym schemacie syntezy:



(w powyższym schemacie zapis $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$ oznacza *tert*-butanolan potasu).

Dla porównania zsyntetyzowano również przedstawione poniżej pochodne antracenu **F** i **G**. Związki **E**, **F** i **G** są niemal zupełnie pozbawione właściwości fluorescencyjnych w środowisku obojętnym, z powodu silnego wygaszania fluorescencji przez fotoindukowane przeniesienie elektronu (PET), polegające na oddawaniu wolnej pary elektronowej z atomu azotu do stanu wzbudzonego cząsteczki antracenu.



3.2. Które z podanych związków (**E**, **F** i **G**) wykażą silną fluorescencję po dodaniu wodnego roztworu HCl ?

- (a) żaden z nich (b) tylko **E** i **F** (c) tylko **G** (d) wszystkie

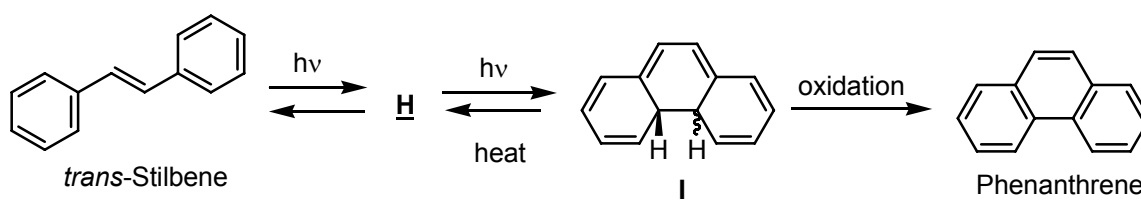
3.3. Który z następujących związków: **E**, **F** czy **G** wykaże najsilniejszą fluorescencję, gdy doda się równomolową ilość octanu potasu do ich metanolowych rozcieńczonych roztworów (10^{-5} mol dm⁻³) ? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących możliwości:

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3-4 Który z octanów metali spowoduje najsilniejszą fluorescencję po dodaniu jego równomolowej ilości do rozcieńczonego roztworu związku **F** ? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących możliwości:

- (a) octan sodu; (b) octan potasu; (c) octan cezu; (d) nie zaobserwuje się żadnej różnicy

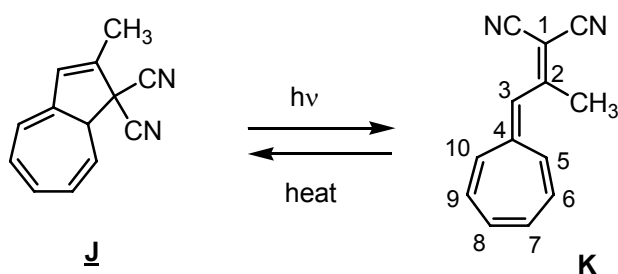
Po naświetleniu promieniami ultrafioletowymi, *trans*-stilben przechodzi w związek pośredni **H**, który ulega fotocyklizacji, tworząc dihydrofenantren **I**. W wyniku dalszego utleniania związku **I** powstaje fenantren.



3.5. Narysuj wzór strukturalny związku **H**

3.6. Czy wzajemne położenie dwóch atomów wodoru wyszczególnionych we wzorze związku **I** jest typu *cis* czy *trans*?

Pochodna dihydroazulenu **J** wykazuje interesujące zachowanie fotochromowe. Po naświetleniu bezbarwnego dihydroazulenu **J** następuje jego fotoindukowane przegrupowanie do odpowiedniego winyloheptafulwenu **K**. Winyloheptafulwen ulega termicznej rewersji do dihydroazulenu.



3.7. Który ze związków: **J** czy **K** absorbuje światło o większej długości fali? Wybierz właściwą odpowiedź:

(a) **J** (b) **K**

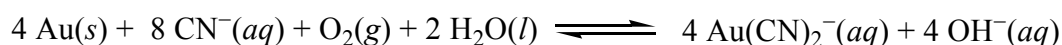
3.8. W wyniku reakcji związku **K** z równomolową ilością $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ może powstawać trwała sól aromatyczna. Który z ponumerowanych atomów węgla w związku **K** jest najprawdopodobniej protonowany? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących możliwości:

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Zadanie 4: Złota stolica Azji

Część A

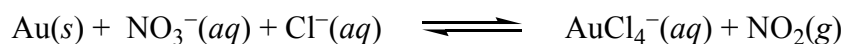
Chiufen, stare miasto górnicze położone między wzgórzami północnego Tajwanu, jest miejscem historycznego dziedzictwa tego kraju. Znajduje się tu jedna z największych w Azji kopalń złota. Z tego powodu **Chiufen** jest często nazywane Złotą Stolicą Azji. Związek KCN tradycyjnie używany jest do ekstrakcji złota z rudy. Złoto rozpuszcza się w roztworze cyjanku (CN^-) w obecności tlenu, tworząc jon $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, który jest trwały w roztworze wodnym.



4A-1 Narysuj strukturę jonu $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, pokazującą przestrzenne rozmieszczenie atomów.

4A-2 Ile gramów KCN potrzebne jest do ekstrakcji 20 g złota z rudy? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.

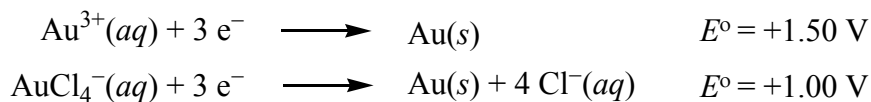
Woda królewska, będąca mieszaniną w stosunku 3:1 (objętościowo) stężonego kwasu solnego i kwasu azotowego(V), sporządzona została przez alchemików w celu “rozpuszczania” złota. Proces ten uważa się obecnie za reakcję redoks o następującym, uproszczonym równaniu chemicznym:



4A-3 Zapisz połówkowe równania reakcji i, opierając się na nich, napisz zbilansowane równanie powyższej reakcji redoks.

4A-4 Co jest utleniaczem, a co reduktorem w procesie opisanym równaniem w punkcie 4A-3 ?

Złoto jest zbyt szlachetnym metalem, aby reagować z kwasem azotowym(V). Reaguje ono jednak z wodą królewską, ponieważ tworzy się jon kompleksowy AuCl_4^- . Rozważ następujące reakcje połówkowe:



Poprzez połączenie obu powyższych procesów redoks można utworzyć ogniwo elektrochemiczne.

4A-5 Oblicz stałą trwałości kompleksu AuCl_4^{-} w temp. 25°C :

$$K = [\text{AuCl}_4^{-}] / [\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^{-}]^4$$

4A-6 Rola HCl w wodzie królewskiej polega na dostarczaniu jonów Cl^{-} . Jaka jest rola jonów Cl^{-} w powyższej reakcji? Wybierz właściwą odpowiedź spośród podanych niżej.

- (a) Cl^{-} jest utleniaczem
- (b) Cl^{-} jest reduktorem
- (c) Cl^{-} jest czynnikiem kompleksującym
- (d) Cl^{-} jest katalizatorem

Część B

Nanocząstki złota

Synteza i właściwości nanocząstek złota są obecnie przedmiotem intensywnych badań. Metoda Brust-Schiffrina syntezy nanocząstek złota (AuNP) pozwala na łatwe otrzymywanie stabilnych termicznie i trwałych na powietrzu AuNP o zmniejszonej polidispersyjności i kontrolowanym zakresie wielkości cząstek, zawierających się między 1,5 i 5,2 nm. Skrócony opis procedury preparatywnej przedstawia się następująco. Wodny roztwór HAuCl_4 miesza się z roztworem bromku tetra-n-oktyloamoniowego w toluenie. Otrzymany roztwór miesza się z dodekanotiolem i poddaje działaniu nadmiaru NaBH_4 . O tworzeniu się AuNP świadczy natychmiastowe, wyraźne ściemnienie fazy toluenowej. Po ok. 24 godz. usuwa się toluen na wyparce obrotowej, a otrzymane ciało stałe przemywa się (na spieku ceramicznym) etanolem lub heksanem w celu usunięcia nadmiaru tiolu. Tak otrzymane AuNP mogą być wielokrotnie izolowane i ponownie rozpuszczane w typowych rozpuszczalnikach organicznych bez nieodwracalnej agregacji lub rozkładu.

4B-1 Czy ta metoda otrzymywania nanocząstek polega na idei “zmniejszania” (*top-down*) czy “powiększania” (*bottom-up*) rozmiarów cząstek ? Wybierz właściwą odpowiedź spośród podanych niżej.

- (a) na idei “zmniejszania”, która powoduje zmniejszenie małych struktur do nanoskali.
- (b) na idei “powiększania” która polega na manipulacji pojedynczymi atomami i molekułami z utworzeniem nanostruktury

4B-2 Bromek trimetylo-n-oktylamoniowy może być także używany jako odczynnik przeniesienia fazowego. Przenosi on jony AuCl_4^- z fazy wodnej do fazy organicznej. Jaka właściwość bromku trimetylo-n-oktylamoniowego pozwala mu pełnić rolę wydajnego odczynnika przeniesienia fazowego ? Wybierz właściwą odpowiedź:

- (a) jedna strona cząsteczka jest naładowana dodatnio, a druga strona - ujemnie.
- (b) jedna strona cząsteczki jest hydrofilowa, a druga strona - hydrofobowa.
- (c) jedna strona cząsteczki ma właściwości kwasowe, a druga strona – zasadowe.

4B-3 Jaką rolę pełni w tej metodzie NaBH_4 ? Wybierz właściwą odpowiedź:.

- (a) jest reduktorem
- (b) jest utleniaczem
- (c) jest środkiem zobojętniającym
- (d) jest czynnikiem kompleksującym

4B-4 Zakładając, że przeciętna średnica kulistej nanocząstki złota wynosi 3 nm, oszacuj liczbę atomów Au w każdej nanocząstce (promień atomowy Au wynosi 0,144 nm). Wybierz właściwą odpowiedź:

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

4B-5 Jaka jest szacunkowa procentowa zawartość atomów Au na powierzchni nanocząstki ? Wybierz właściwą odpowiedź spośród podanych niżej i uzasadnij ją obliczeniami:

- (a) 20-30%

(b) 40-50%

(c) 60-70%

(d) 80-90%

Zadanie 5: Struktury Lewisa

5-1 Narysuj jedną strukturę Lewisa dla każdej z poniższych cząsteczek:

(a) N_2

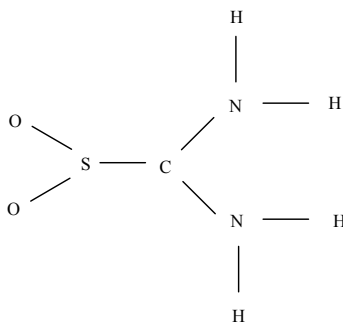
(b) NH_3

(c) O_3

(d) SO_3

5-2 Narysuj strukturę Lewisa dla cząsteczki tlenku węgla, zaznacz formalne ładunki oraz stopnie utlenienia atomów węgla i tlenu w tym związku.

Cząsteczka S,S-ditlenku tiomocznika, $O_2SC(NH_2)_2$ ma następującą schematyczną budowę:



5-3 Narysuj strukturę Lewisa dla cząsteczki S,S-ditlenku tiomocznika, w której wszystkie atomy będą miały zerowe formalne ładunki.

5-4 Na podstawie modelu odpychania walencyjnych par elektronowych powłok walencyjnych (VSEPR) i struktury Lewisa podanej w p. 5-3, ustal, jaka jest geometria ułożenia atomów dookoła atomu siarki, węgla i azotu w tej strukturze ?

5-4a Jaka jest geometria ułożenia atomów dookoła atomu siarki S ? Wybierz właściwą odpowiedź z podanych niżej

- (a) piramida trygonalna
- (b) struktura trygonalna płaska
- (c) kształt litery T

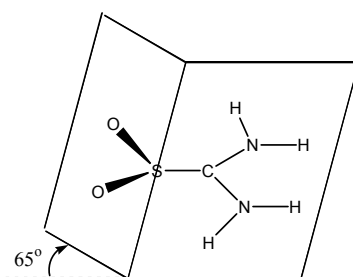
5-4b W analogiczny sposób określ, jaka jest geometria ułożenia atomów dookoła atomu węgla C ? Wybierz właściwą odpowiedź z podanych niżej.

- (a) piramida trygonalna
- (b) struktura trygonalna płaska
- (c) kształt litery T

5-4c Na koniec podaj, jaka jest geometria ułożenia atomów dookoła atomu azotu N ? Wybierz właściwą odpowiedź z podanych niżej.

- (a) piramida trygonalna
- (b) struktura trygonalna płaska
- (c) kształt litery T

Struktura molekuł substancji w fazie stałej jest zwykle badana metodami analizy rentgenograficznej. Wyznaczona tą metodą struktura S,S-ditlenku tiomocznika podana jest niżej:



Atomy N, H, S i C leżą w jednej płaszczyźnie (są koplitarne), a kąt dwuścienny między płaszczyzną OSO a płaszczyzną $\text{SC(NH}_2)_2$ wynosi 65° .

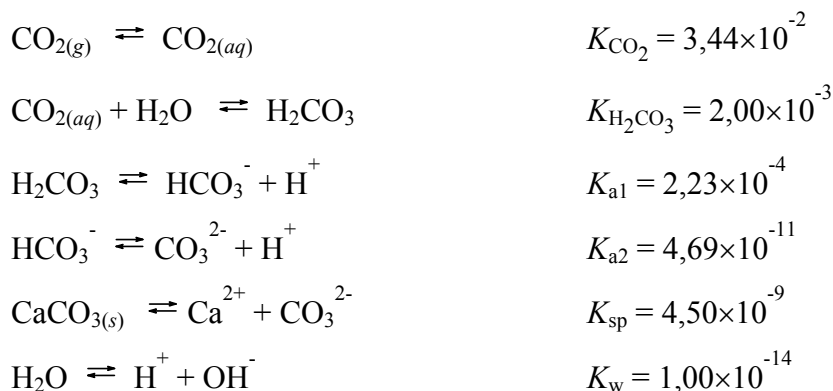
Narysuj strukturę Lewisa i struktury rezonansowe, które są zgodne z opisaną wyżej geometrią cząsteczki.

Zadanie 6: Alkaliczność wody i rozpuszczalność CO₂

Ilościowo ujęta zdolność wody do wiązania jonów H⁺ nazwana jest “alkalicznością” (zasadowością). Alkaliczność odgrywa rolę w procesach uzdatniania wody oraz w chemii i biologii wód naturalnych. Ogólnie, zasadowymi indywiduami chemicznymi odpowiedzialnymi za alkaliczność wody są: HCO₃⁻, CO₃²⁻ i OH⁻. Dla wartości pH poniżej 7, jony H⁺ obecne w wodzie znacząco umniejszają jej alkaliczność. Z tego powodu pełne wyrażenie definiujące alkaliczność, w środowisku, w którym wkład do alkaliczności wnoszą jedynie HCO₃⁻, CO₃²⁻ i OH⁻, ma postać:

$$\text{alkaliczność} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Udziały wnoszone do alkaliczności przez różne substancje chemiczne zależą od pH. Odpowiednie równania reakcji oraz stałe równowagi (w 298 K) podane są niżej:



Uwaga: Wyniki muszą być poparte stosownymi obliczeniami.

6-1 Wody naturalne (rzek lub jezior) zawierają na ogół rozpuszczony CO₂. Stosunek stężeń [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] w wodzie, dla [H⁺] = 1,00 × 10⁻⁷ mol dm⁻³, wynosi:

(a) : 1,00 : (b).

Oblicz wartości (a) i (b).

6-2 Można przyjąć, że gazowy CO₂ obecny w atmosferze wnosi wkład do alkaliczności wody pozostającej w równowadze z powietrzem. Oblicz stężenie CO_{2(aq)} (mol dm⁻³)

w czystej wodzie, która pozostaje w równowadze z niezanieczyszczonym powietrzem (pod ciśnieniem $1,01 \times 10^5$ Pa i w temp. 298 K), zawierającym 0,0360% CO₂ (proporcja molowa). Załóż ciśnienie standardowe = $1,01 \times 10^5$ Pa.

Uwaga: jeżeli nie rozwiążesz tej części zadania, załóż do celów dalszych obliczeń, że stężenie CO_{2(aq)} = $1,11 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³.

Rozpuszczalność (*S*) CO₂ w wodzie definiuje się jako $S = [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$. Rozpuszczalność atmosferycznego CO₂ w wodzie pozostającej w równowadze z niezanieczyszczonym powietrzem w temp. 298 K i pod ciśnieniem $1,01 \times 10^5$ Pa zmienia się w zależności od alkaliczności.

6-3. Wyznacz rozpuszczalność atmosferycznego CO₂ w czystej wodzie (mol dm⁻³). Pomiń autodysocjację wody.

6-4. Wyznacz rozpuszczalność atmosferycznego CO₂ w wodzie (mol dm⁻³) zawierającej początkowo $1,00 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ NaOH.

W temp. 298 K i pod ciśnieniem $1,01 \times 10^5$ Pa niezanieczyszczone powietrze istnieje w równowadze z wodą naturalną stanowiącą nasycony roztwór CaCO₃. Dominuje tu następująca równowaga:



6-5 Oblicz stałą równowagi reakcji opisanej powyższym równaniem.

Uwaga: Jeżeli nie rozwiążesz tej części zadania, załóż do celów dalszych obliczeń, że stała równowagi $K_{\text{eq}} = 5,00 \times 10^{-5}$.

6-6. Oblicz stężenie jonów Ca²⁺ (mg dm⁻³) w naturalnej wodzie nasyconej CaCO₃, która pozostaje w równowadze z atmosferycznym CO₂.

Uwaga: Jeżeli nie rozwiążesz tej części zadania, załóż do celów dalszych obliczeń, że stężenie jonów Ca²⁺_(aq) wynosi 40,1 mg dm⁻³.

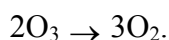
6-7 Wyznacz alkaliczność (mol dm^{-3}) powyższego roztworu.

6-8 W podziemnym jeziorze, nasyconym CaCO_3 , woda wykazuje wysoką zawartość CO_2 . Stężenie jonów Ca^{2+} w tym jeziorze wynosi aż 100 mg dm^{-3} . Zakładając, że jezioro i znajdujące się nad nim powietrze stanowią układ zamknięty, oblicz efektywne ciśnienie CO_2 (Pa) w powietrzu, w równowadze z tą ilością jonów Ca^{2+} .

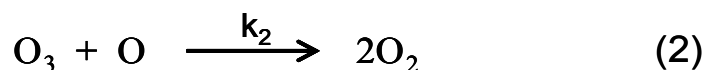
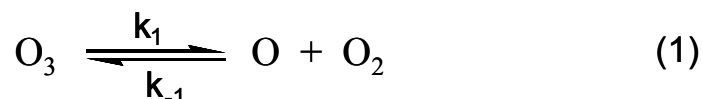
Zadanie 7: Kinetyka rozkładu ozonu

Ozon (O_3) jest odmianą tlenu. Jest on naturalnym składnikiem stratosfery chroniącym Ziemię przed destrukcyjnym dla organizmów żywych działaniem promieni ultrafioletowych. Po zaabsorbowaniu światła z tego zakresu widmowego, ozon przekształca się w cząsteczki dwuatomowego tlenu.

Dla sumarycznej reakcji rozpadu ozonu:



jeden z proponowanych mechanizmów przedstawia się następująco:



gdzie k_1 , k_{-1} , i k_2 są stałymi szybkości reakcji.

7-1 Na podstawie podanego wyżej mechanizmu napisz kinetyczne równania różniczkowe opisujące szybkość powstawania (lub zużywania) substancji: O_3 , O_2 i O dla czasu t , zakładając, że etap 2. jest nieodwracalny.

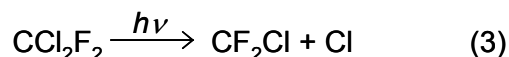
7-2 Otrzymane równania można uprościć stosując odpowiednie założenia. Zakładając, że stężenie atomowego tlenu O szybko osiąga stan równowagi, stężenie to można wyrazić przez stałą równowagi reakcji (1). Drugi etap decyduje wówczas o szybkości

całej reakcji. Wyprowadź przy powyższym równowagowym założeniu (oznaczającym przybliżenie szybko ustalającej się równowagi, poprzedzającej etap kontrolujący szybkość – *przyp. red.*), równanie różniczkowe opisujące szybkość zaniku O_3 jako funkcję stężeń O_2 i O_3 .

- 7-3 Często stosuje się także założenie, że szybkość reakcji powstawania atomowego tlenu jest równa szybkości reakcji jego zaniku (powstaje wtedy stan stacjonarny). Na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego (co oznacza, że $d[O]/dt = 0$) wykaż, że wyrażenie na szybkość reakcji przyjmuje postać:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Jedną z dróg rozpadu ozonu ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) w górnych warstwach atmosfery jest katalizowana przez freony. Na przykład, gdy CCl_2F_2 (Freon-12) migruje do górnej warstwy atmosfery, może nastąpić - pod wpływem światła nadfioletowego - fotoliza CCl_2F_2 prowadząca do atomowego chloru według następującego równania :



- 7-4 Atom chloru może działać jako katalizator rozpadu ozonu. Pierwszy, powolny etap mechanizmu tego procesu, katalizowanego atomami Cl, jest następujący:



Zakładając, że mechanizm jest dwuetapowy, zaproponuj drugi etap tego mechanizmu,

- 7-5 Energia aktywacji rozkładu ozonu, katalizowanego atomami Cl, wynosi 2,1 kJ/mol, podczas gdy energia aktywacji tej reakcji bez katalizatora wynosi 14,0 kJ/mol. Oblicz stosunek stałych szybkości reakcji katalizowanej do niekatalizowanej w 25 °C. Załóż, że czynnik przedwykładniczy (w równaniu Arrheniusa – *przyp. red.*) dla obu reakcji jest taki sam.

Zadanie 8: Faldowanie bialek

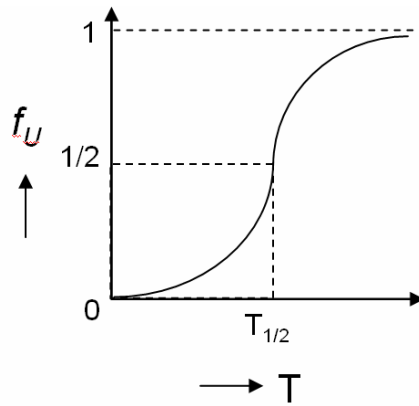
Większość bialek, gdy podda się je termicznej bądź chemicznej denaturacji, występuje zwykle tylko w dwu formach: w natywnej (pofaldowanej, zwiniętej – *przyp. tłum.*) (N) i w niepofaldowanej (rozplecionej, rozwiniętej – *przyp. tłum.*) (U), bez obecności istotnych ilości innych trwałych produktów przejściowych, pozostających w równowadze z formą pofaldowaną i rozplecioną. Dla tych bialek stan równowagi między formą pofaldowaną i rozplecioną można opisać prostym równaniem chemicznym:



gdzie N i U oznacza, odpowiednio, formę pofaldowaną (natywną) i formę rozplecioną (zdenaturowaną) białka. $K(T)$ oznacza stałą równowagi procesu w temperaturze bezwzględnej T .

- 8.1. Ile wynosi stała równowagi procesu, gdy formy: pofaldowana i rozpleciona obecne są w stanie równowagi w równych stężeniach ?
- 8.2. Ile wynosi standardowa zmiana entalpii swobodnej tego procesu ($\Delta G^\circ(T)$), gdy formy pofaldowana i rozpleciona obecne są w równych stężeniach w stanie równowagi? Odpowiedź podaj w jednostkach SI.
- 8.3. Jeżeli przez $(C_N)_{\text{eq}}$ i $(C_U)_{\text{eq}}$ oznaczmy, odpowiednio, stężenia w stanie równowagi form N i U w roztworze, a przez C - całkowite stężenie białka, to ułamek całkowitej ilości białka, który stanowi formę rozplecioną w stanie równowagi, dany jest wyrażeniem $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. Wyprowadź wzór na f_U jako funkcję stałej równowagi K . Podaj sposób postępowania.

Jeżeli białko podlega denaturacji w wyniku podwyższania temperatury roztworu, wraz ze wzrostem temperatury rośnie ułamek białka rozpleczonego, w sposób pokazany na rysunku poniżej:



Środkowy punkt krzywej denaturacji opisany jest współrzędnymi: $f_U = 1/2$; $T = T_{1/2}$. Wartość $T_{1/2}$ ostatnią określa się często jako temperaturę denaturacji. W temperaturach wyższych od $T_{1/2}$, f_U wzrasta powyżej $1/2$, zaś w temperaturach niższych niż $T_{1/2}$, f_U przyjmuje wartości poniżej $1/2$.

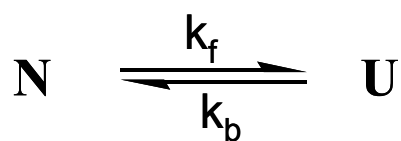
8.4. Jaki jest znak $\Delta G^\circ(T)$ w temperaturach poniżej i powyżej $T_{1/2}$? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących możliwości:

- (a) ujemny zarówno poniżej jak i powyżej $T_{1/2}$
- (b) dodatni zarówno poniżej jak i powyżej $T_{1/2}$
- (c) dodatni poniżej $T_{1/2}$, ale ujemny powyżej $T_{1/2}$
- (d) ujemny poniżej $T_{1/2}$, ale dodatni powyżej $T_{1/2}$.

8.5. Jak zmienia się standardowa entalpia swobodna procesu, gdy temperatura (i) wzrasta powyżej $T_{1/2}$, oraz (ii) gdy maleje poniżej $T_{1/2}$? Wybierz właściwą odpowiedź spośród następujących możliwości:

- (a) maleje w obu przypadkach.
- (b) rośnie w obu przypadkach.
- (c) wzrasta powyżej $T_{1/2}$, ale maleje poniżej $T_{1/2}$
- (d) maleje powyżej $T_{1/2}$, ale wzrasta poniżej $T_{1/2}$

W ostatnich latach kinetyka reakcji rozplatania i ponownego fałdowania białka stanowi przedmiot intensywnych badań. Możemy zmodyfikować równanie chemiczne tego procesu do następującej postaci:



gdzie k_f i k_b są, odpowiednio, stałymi szybkości reakcji przebiegającej w prawo i w lewo, przy założeniu, że procesy przebiegające w obu kierunkach stanowią elementarne etapy, zgodne z kinetyką pierwszego rzędu.

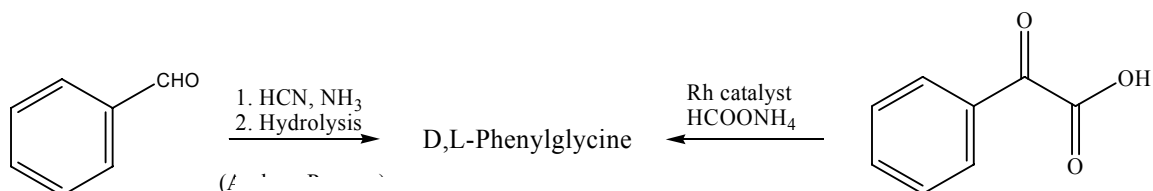
8.6. Jaka jest zależność pomiędzy stałą równowagi K a stałymi szybkości k_f i k_b dla procesu fałdowania-rozplatania białka, przedstawionego powyższym równaniem i przy założeniu o elementarnym charakterze etapów reakcji ?

8.7. Wyprowadź wyrażenie na szybkość całkowitego procesu, to znaczy zależność między dC_U/dt a (wyłącznie) stałymi szybkości oraz stężeniami C_U i $(C_U)_{eq}$.

37 IChO ZADANIA LABORATORYJNE

Zadanie 1 - Synteza D,L-fenyloglicyny i rozdzielanie enancjomerów

Jeden z enancjomerów fenyloglicyny jest ważnym surowcem do otrzymywania antybiotyków β -laktamowych. W przemysłowej produkcji optycznie czynnej fenyloglicyny wykorzystuje się proces Andeno. Wyjściowy aldehyd benzoesowy zadaje się HCN/NH₃ i po hydrolizie otrzymuje się racemiczną D,L-fenyloglicynę. Pożądaný enancjomer fenyloglicyny wydziela się za pomocą kwasu (+)-kamforosulfonowego [(+)-CSA].



Aldehyd benzoesowy
benzoilomrówkowy

kwasy

W niniejszym zadaniu będziesz otrzymywać racemiczną D,L-fenyloglicynę (lub inaczej mieszaninę izomerów, odpowiednio, *R* i *S*), za pomocą alternatywnej drogi syntezy, zwanej aminowaniem redukcyjnym. W wyniku reakcji kwasu benzoilomrówkowego z mrówczanem amonu wobec katalizatora rodowego (Rh) powstaje D,L-fenyloglicyna. Racemiczną D,L-fenyloglicynę rozdziela się za pomocą działania kwasem (+)-kamforosulfonowym [(+)-CSA] w środowisku wodnym. Rozpuszczalność soli D-fenyloglicyny•(+)-CSA wynosi 5,75 g/100g H₂O, podczas gdy sól L-fenyloglicyna•(+)-CSA rozpuszcza się w ilości przekraczającej 150 g/100g H₂O w temperaturze 25 °C. W zadaniu będzie oznaczana wydajność tej reakcji i optyczna czystość soli diastereoizomerycznej.

PRZEPISY WYKONAWCZE

Uwaga: Musisz nosić rękawice lateksowe przez cały czas wykonywania Zadania 1.

Etap 1. Otrzymywanie D,L-fenyloglicyny

Następujące substancje, odważone już przez organizatorów, mogą być użyte bez ponownego ważenia: kwas benzoilomrówkowy, mrówczan amonu, katalizator rodowy (Rh); kwas (+)-kamforosulfonowy [(+)-CSA].

1. W kolbie okrągłodennej o poj. 50 ml umieszcza się magnetyczny element mieszający, odważoną ilość kwasu benzoilomrówkowego (około 1,80 g; dokładna masa będzie podana na butelce z próbką, którą otrzymasz od organizatorów; podaj tę masę na swoim arkuszu odpowiedzi i poproś kogoś z obsługi sali o potwierdzenie wpisu; **UWAGA: kwas benzoilomrówkowy jest substancją drażniącą, unikaj kontaktu ze skórą**), 7,57 g mrówczanu amonu (HCO_2NH_4), 37,2 mg katalizatora rodowego (Rh) (**UWAGA: katalizator jest zawinięty w papierek wagowy i znajduje się w plastikowej torebce. Posługuj się nim ostrożnie !**) i 22 ml przygotowanej mieszaniny glikolu etylenowego i etanolu. Odczynniki należy zmieszać w temperaturze pokojowej.
2. Umieść chłodnicę zwrotną (wykorzystaj nakładkę teflonową, możesz odciąć 1 cm od węższego końca, aby ją lepiej dopasować) w szlifie kolby i zamknij wylot chłodnicy za pomocą septy. W celu wyrównania ciśnienia umieść igłę w sepcie przed rozpoczęciem ogrzewania. Kolbę zamocuj dobrze w łapie połączonej ze statywem nad mieszadłem magnetycznym z płytką grzejną. Pod kolbę podstaw łaźnię z gorącą wodą (dostarczoną przez organizatorów) i uruchom mieszadło magnetyczne, utrzymując delikatne mieszanie. (**UWAGA: do chłodzenia par rozpuszczalnika wystarczy samo powietrze, dlatego nie ma potrzeby przepuszczania wody z kranu przez chłodnicę.**) Temperatura wody w łaźni powinna być utrzymywana w zakresie 68 do 72 °C, za pomocą odpowiedniego ustawienia pokrętki termostatu płytki grzejnej.
3. Mieszanina zmętnieje, a gdy produkt zacznie się wytrącać (na ogół po 25 ~ 35 minutach), jej kolor zmieni się z jasnożółtawego na ciemnozielony,. Wtedy należy usunąć gorącą łaźnię wodną, a mieszanie kontynuować w kontakcie z łaźnią wodną o temperaturze otoczenia przez następnych 10 minut.
4. Do mieszaniny należy dodać 15 ml dejonizowanej wody i mieszać jeszcze przez 10 minut.
5. Zważ większy lejek Schotta (oznaczony Twoim numerem kodowym) i poproś osobę z obsługi o potwierdzenie odczytu. Wyciągnij mieszadło z kolby za pomocą pręta magnetycznego. Odsącz produkt na wspomnianym lejku Schotta pod zmniejszonym ciśnieniem (używając kolby ssawkowej z kołnierzem gumowym i pompy próżniowej). Przemyj osad na lejku ostrożnie cztery razy etanolem (po 10 ml za każdym razem). Podczas każdego przemywania odłącz wąż pompy próżniowej, dodaj etanol, wymieszaj osad z rozpuszczalnikiem za pomocą bagietki szklanej, a następnie podłącz ponownie pompę próżniową.

6. W celu szybkiego wysuszenia produktu, musisz go rozproszyc na całej powierzchni spieku w lejku Schotta i oddać lejek osobie z obsługi sali. Produkt zostanie wysuszony w piecu w temp. 100 °C przez 1,5 godziny.

W czasie suszenia produktu możesz rozpocząć wykonywanie Zadania 2 (analitycznego); zostaniesz poinformowany, gdy produkt będzie gotowy. Wymagany czas wykonania Etapu 2 Zadania 1 wynosi przynajmniej 1 godzinę.

7. Zważ wysuszony produkt [(D,L)-fenyloglicynę], zapisz tę wartość i oblicz wydajność reakcji (w stosunku do ilości użytego kwasu benzoilomrówkowego). Poproś osobę z obsługi sali o potwierdzenie masy uzyskanego produktu. Czystość produktu zostanie oznaczona na podstawie analizy widma ¹H NMR. Przesyp produkt do pojemnika z **niebieską etykietką** (z napisem ¹H NMR i Twoim numerem kodowym) a następnie przekaż osobie z obsługi sali. Wtedy otrzymasz nową porcję D,L-fenyloglicyny do wykonania Etapu 2.

Etap 2. Rozdzielenie enancjomerów D,L-fenyloglicyny w wyniku reakcji z kwasem (+)-kamforosulfonowym [(+)-CSA]

1. W kolbie okrągłodennej o poj. 25 ml umieszcza się magnetyczny element mieszający i zważoną próbkę D,L-fenyloglicyny dostarczoną przez organizatorów (dokładna masa jest podana na etykietce; przepisz tę wartość do Twojej karty odpowiedzi i potwierdź zapis u asystenta z obsługi sali). Następnie do kolby dodaj odważony kwas (+)-kamforosulfonowy [(+)-CSA] (1,80 g). Kolbę zamocuj dobrze w łapie połączonej ze statywem nad mieszadłem magnetycznym z płytką grzejącą. Dodaj 4 ml dejonizowanej wody, pod kolbę podstaw łaźnię z gorącą wodą (dostarczoną przez organizatorów), uruchom mieszadło magnetyczne i ogrzewaj do temperatury 90 ~ 100 °C. Utrzymuj mieszaninę w tej temperaturze przez 10 minut, aż stanie się ona klarowna.
2. Usuń gorącą łaźnię wodną i pozostaw mieszaninę do ochłodzenia do temperatury otoczenia, przez 10 - 15 minut. Następnie zamknij kolbę za pomocą septy i umieść w łaźni z lodem (styropianowej) na 15 minut. W ciągu około 20 minut powinny się pojawić kryształy, a jeżeli się nie pojawiają, możesz poprosić o kilka kryształów w celu zaszczepienia.

3. Zważ mniejszy lejek Schotta (oznaczony Twoim numerem kodowym) i poproś osobę z obsługi o potwierdzenie odczytu. Wyciągnij mieszadełko z kolby za pomocą pręta magnetycznego. Odsącz produkt na tym lejku Schotta pod zmniejszonym ciśnieniem. Przemyj osad na lejku ostrożnie dwoma porcjami (po 5 ml) wody destylowanej (dejonizowanej).
4. W celu wysuszenia osadu oddaj lejek Schotta osobie z obsługi sali. Produkt zostanie wysuszony w piecu w 100 °C przez 20 minut. Zostaniesz poinformowany, gdy produkt będzie gotowy. Zważ wysuszony produkt i poproś osobę z obsługi sali o potwierdzenie masy uzyskanego produktu. Zapisz tę wartość i oblicz wydajność reakcji (w stosunku do ilości użytej D,L-fenyloglicyny).
5. Czystość optyczna soli diastereoizomerycznej zostanie określona za pomocą pomiaru na dokładnym polarymetrze przez organizatorów. Przenieś suchy produkt do fiolki z **różową etykietką** (z napisem $[\alpha]_D$ i Twoim numerem kodowym) i oddaj go osobie z obsługi sali. Organizatorzy pobiorą określoną próbkę produktu (0,055 - 0,065g) do wyznaczenia czystości optycznej.

Zadanie 2 - Identyfikacja nieznanymi substancji nieorganicznych

Uwaga!

- (1) To zadanie jest rodzajem "analizy kroplowej". Możesz przeprowadzać go na płytce lub na kawałku czarnego materiału (w przypadku białych osadów).
- (2) Sprawdź, czy masz do dyspozycji sprzęt i odczynniki wymienione na liście.
- (3) Uważnie sprawdź, czy numery kodowe na próbkach badanych substancji zgadzają się z numerami podanymi na liście dołączonej do tych substancji.
- (4) Objętości wszystkich badanych roztworów wynoszą ok. 1,5 ml (ok. 30 kropli). Nie przewiduje się dostarczenia dodatkowych ilości próbek i odczynników!
- (5) Przed umieszczeniem wyniku we właściwym pustym polu na arkuszu odpowiedzi upewnij się co do jego prawidłowości.
- (6) Upewnij się, czy przełącznik na pojemniku na baterie jest w pozycji „wyłączony”.
- (7) Możesz otrzymać 8 punktów za każdą prawidłową identyfikację.

Wstęp

W Twojej plastikowej torbie znajduje się 12 nieznanymi próbek: 9 nieznanymi roztworów znajduje się we wkraplaczach, natomiast 3 nieznanymi ciała stałe znajdują się w fiolkach. Wszystkie nieznanymi substancje są oznaczone 3-cyfrowym kodem. Uważnie porównaj ten numer z numerem znajdującym się *na Liście Nieznanymi Próbek Nieorganicznych*, a następnie napisz na tej liście swoje nazwisko i kod (lista ta jest dołączona do Twoich nieznanymi próbek). Każda fiołka zawiera około 20 mg czystej substancji w postaci kryształów lub proszku. Każdy wkraplacz zawiera ok. 1,5 ml roztworu jednego czystego związku, rozpuszczonego w wodzie destylowanej. Stężenie nieznanymi roztworów zawiera się w granicach: 0,05 do 0,5 mol dm⁻³.

Nieznanymi substancje to następujące związki:

HCl	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ SCN
NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃	BaCl ₂	K ₄ Fe(CN) ₆

Uwaga

- (1) Dwie substancje występują w zestawie dwukrotnie.
- (2) W powyższych wzorach pominięto wodę hydratacyjną w substancjach krystalicznych.

Na Twoim stole laboratoryjnym znajduje się plastikowy pojemnik zawierający sprzęt, nieznanymi substancje i odczynniki potrzebne do wykonania zadania.

Lista sprzętu

sprzęt	Liczba	sprzęt	Liczba
Elektroda w postaci drutu	1	Elektroda w postaci złotego	1

platynowego		dru	
Pojemnik na baterie	1	Baterie	2
Paletka	1	Czarna płytka (okrągła)	1
Nożyczki	1	Wkraplacz (1 ml)	5
Plastikowa łyżeczka do kawy	2		

Lista odczynników

Odczynnik	Stężenie	Odczynnik	Stężenie
KI	0,1 mol dm ⁻³	pp (fenoloftaleina)	0,01 □
FeCl ₃	0,1 mol dm ⁻³	Roztwór skrobi	0,01 □

2-1 Używając czterech dostępnych odczynników, aparatu do prostej elektrolizy oraz przeprowadzając reakcje krzyżowe między nieznanymi substancjami, zidentyfikuj wszystkie nieznanne substancje i zapisz odpowiedź (w postaci 3-cyfrowego kodu) w odpowiednich pustych polach Twojego arkusza odpowiedzi.

Uwaga

Po skończeniu pracy umieść obie elektrody (dru Pt i dru Au) oraz obie baterie, z powrotem w oryginalnych torebkach plastikowych, w których znajdowały się pierwotnie, a następnie umieść cały sprzęt i odczynniki (wraz z nieznanymi próbkami) w pojemniku plastikowym.

2-2 W trakcie pracy doświadczalnej przeprowadziłaś (-eś) szereg testów aby zidentyfikować (lub potwierdzić identyfikację) nieznaną substancję. Napisz równania poniższych reakcji.

- Zapisz równanie procesu elektrolizy, który pozwoliłby Ci potwierdzić, że nieznaną substancją jest ZnCl₂.
- Napisz jedno równanie reakcji, za pomocą której można by usunąć Zn osadzony na elektrodzie (jedynie przy użyciu odczynników przeznaczonych do rozwiązania tego zadania).

37. IChO - Rozwiązania zadań teoretycznych

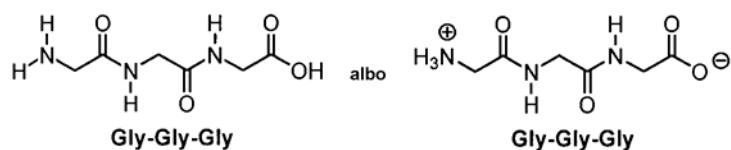
Zadanie 1.

1.1. C>B>A

(propionamid - t.t. = 79°C; N-metyloacetamid - t.t. = 28°C; N,N-dimetyloformamid - t.t. = -61°C)

1.2. (b) 1660 cm⁻¹, ponieważ wiązanie C=O jest dłuższe

1.3.

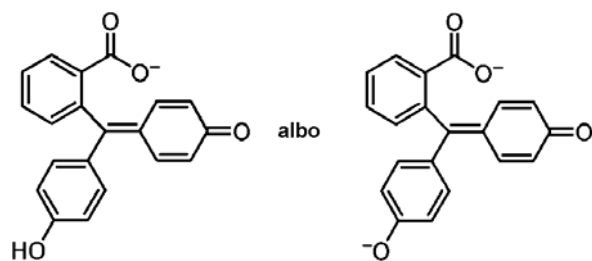


1.4. 27 (permutacje z powtórzeniami trzech elementów - 3³)

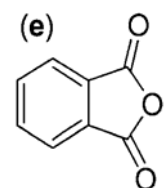
1.5. 26 (wszystkie z wyjątkiem Gly-Gly-Gly)

1.6. F>D>E (kwasowość maleje w następującej kolejności: 4-nitrofenol>fenol>4-metylofenol)

1.7.

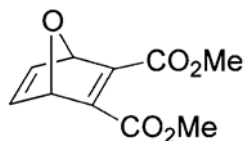


1.8.



Zadanie 2.

2.1.



Wg J. Org. Chem. 1982, 47, 140-142.

2.2.

T (a) OsO₄ jest czynnikiem utleniającym w reakcji przemiany A w B.

T (b) MeOH (metanol) tworzy się jako produkt uboczny w reakcji przemiany B w C.

T (c) protony działają jako katalizator w reakcji przemiany B w C.

T (d) związek C będzie także powstawał, chociaż z małą wydajnością, przy nieobecności Me₂C(OMe)₂.

2.3.

12,1 : 87,9 lub 12,2 : 87,8 (wg Tetrahedron 1984, 145).

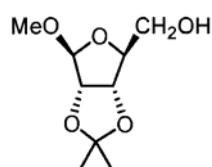
2.4.

T (a) W reakcji następuje utlenianie związku E.

T (b) Dodany w wyniku reakcji atom tlenu pochodzi z MCPBA.

F (c) Konfiguracja absolutna R/S na węglu C-1 pozostaje niezmienną przed i po reakcji.

2.5.



Dane ¹H NMR wg J.Org.Chem. 1990, 55, 3853-3857

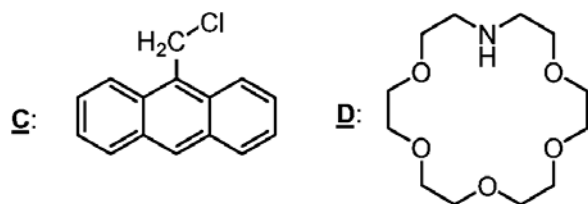
2.6. C-1: S; C-2: S; C-3: R; C-4: S.

2.7. P, R i T = OH, Q, S i U = H

2.8. 32 (2^5 ; w podanej strukturze występuje 5 centrów anomerycznych, zaznaczonych na rysunku falkami).

Zadanie 3.

3.1.

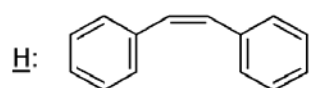


3.2. (d) wszystkie z nich.

3.3. (a) E

3.4. (a) octan sodu.

3.5.



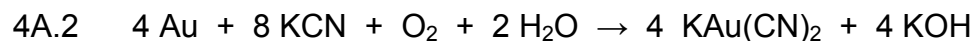
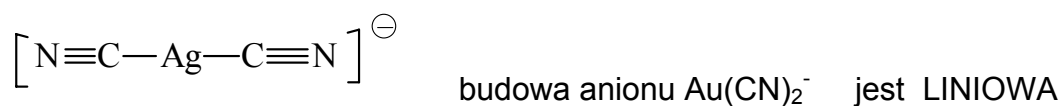
3.6. trans

3.7. (b) K

3.8. (b) C-3

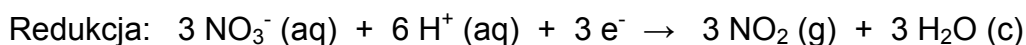
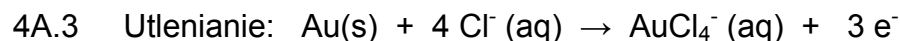
Zadanie 4.

4A.1

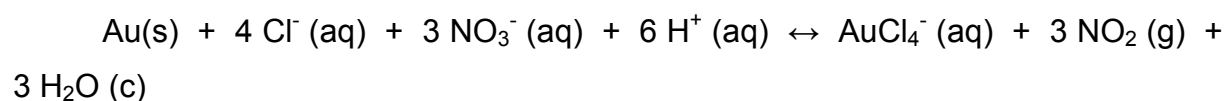


Liczba moli złota: $20 \text{ g} / (197 \text{ g/mol}) = 0,1 \text{ mol}$

Liczba g KCN: $0,1 \text{ mol} \cdot (8/4) \cdot 65 \text{ g/mol} = 13 \text{ g}$



Stąd:



4A.4 Utleniacz: HNO_3

Reduktor: Au

4A.5 $E^\circ = 1,5 - 1 = 0,5 \text{ V}$

$$E^\circ = (0,059/n) \log K, \quad K = [\text{AuCl}_4^-] / ([\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4) \quad n = 3 \quad (\text{patrz p.}$$

4A.3)

Stąd: $K = 2,6 \cdot 10^{25}$

4A.6 Prawidłowa jest odpowiedź (c)

4B.1 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

4B.2 Prawidłowa jest odpowiedź (b)

4B.3 Prawidłowa jest odpowiedź (a)

4B.4 Prawidłowa jest odpowiedź (b) : 10^3

Uzasadnienie:

Objętość nanocząstki złota: $V_{\text{AuNP}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{AuNP}}^3$

Objętość atomu złota: $V_{Au} = \frac{4}{3} \pi r_{Au}^3$

$$N_{Au} = \frac{V_{AuNP}}{V_{Au}} = \left(\frac{r_{AuNP}}{r_{Au}} \right)^3 = \left(\frac{1,5nm}{0,144nm} \right)^3 \approx 10^3$$

4B.5 Prawidłowa jest odpowiedź (b) : 40-50%

Uzasadnienie:

Obliczamy objętość nanocząstki po zdjęciu z powierzchni jednej warstwy atomów złota (wówczas promień nanocząstki zmniejsza się o wartość równą średnicy atomu złota):

$$r'_{AuNP} = r_{AuNP} - 2r_{Au} = 1,5 \text{ nm} - 0,288 \text{ nm} = 1,212 \text{ nm}$$

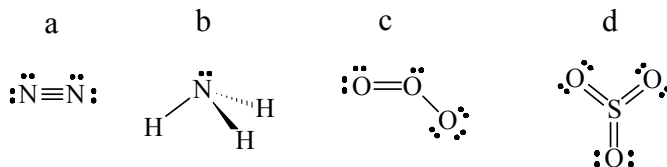
$$V'_{AuNP} = \frac{4}{3} \pi r_{AuNP}'^3$$

Wówczas szacunkowa zawartość atomów złota w warstwie powierzchniowej (w stosunku do całkowitej liczby atomów złota w nanocząstce) jest w przybliżeniu równa procentowemu udziałowi objętości warstwy powierzchniowej w objętości całej nanocząstki:

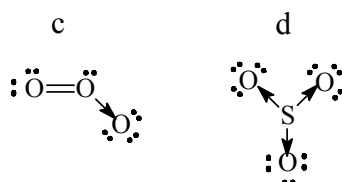
$$P = \frac{V_{AuNP} - V'_{AuNP}}{V_{AuNP}} \cdot 100\% = \frac{r_{AuNP}^3 - r_{AuNP}'^3}{r_{AuNP}^3} \cdot 100\% = \frac{1,5^3 - 1,212^3}{1,5^3} \cdot 100\% \approx 47\%$$

Zadanie 5.

5.1.



dopuszczalne były również wzory:



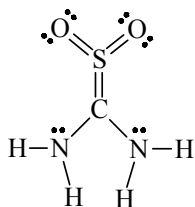
5.2.



dopuszczalny był również wzór:



5.3.



Niedopuszczalna była struktura zawierająca symbolizowane strzałką wiązania koordynacyjne, ponieważ struktura taka musiałaby zawierać niezerowe formalne ładunki.

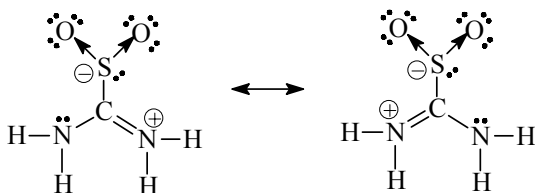
5.4.

5.4.a. Prawidłowa jest odpowiedź b

5.4.b. Prawidłowa jest odpowiedź b

5.4.c. Prawidłowa jest odpowiedź a

5.5.



Zadanie 6.

6.1. $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

$$K_{a1} = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^{-4}$$

stąd: $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^3$ zatem: $[\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] = 4,48 \cdot 10^{-4}$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

stąd: $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-4}$

zatem: $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 4,48 \cdot 10^{-4} : 1 : 4,69 \cdot 10^{-4}$

6.2. $P_{\text{CO}_2} = (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} = 36,36 \text{ Pa}$

stąd:

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,0344 \cdot (36,36 \text{ Pa} / 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

6.3 Rozpuszczalność:

$$S = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-]$$

(Ponieważ:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

a $[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}2} \cdot ([\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]) = K_{\text{a}2} = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$

i jako małe wartości mogą być zaniedbane)

Ponieważ zaś:

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 2,00 \cdot 10^{-8} = 4,46 \cdot 10^{-7}$$

a z punktu 6.2. otrzymujemy:

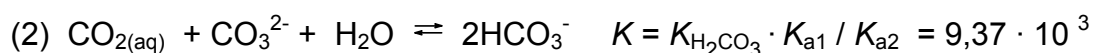
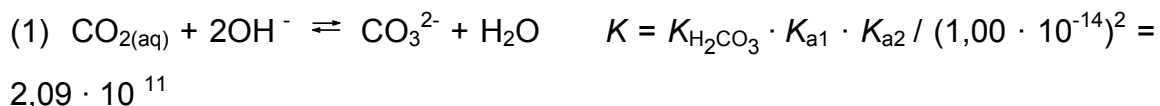
$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

zatem:

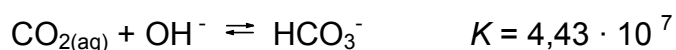
$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Stąd: $S = 1,24 \cdot 10^{-5} + 2,35 \cdot 10^{-6} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

6.4. W $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaOH rozpuszczalność CO_2 będzie znacznie większa, ponieważ przebiegają następujące reakcje:



Z równań (1) i (2) otrzymujemy:



Przy tak dużej wartości stałej równowagi, większość jonów OH^- przechodzi w jony HCO_3^-

A zatem:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 5,49 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Stąd:

$$\begin{aligned} S &= [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{CO}_{2(aq)}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= 1,24 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-3} + 8,54 \cdot 10^{-6} = \mathbf{1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6.5. \quad K_{\text{eq}} &= K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{a1}} / K_{\text{a2}} = (4,5 \cdot 10^{-9}) \cdot (2,00 \cdot 10^{-3}) \cdot (2,23 \cdot 10^{-4}) / (4,69 \cdot 10^{-11}) = \\ &= \mathbf{4,28 \cdot 10^{-5}} \end{aligned}$$

$$6.6 \quad [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

Z 6.5. mamy:

$$K = 4,28 \cdot 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(aq)}] = [\text{Ca}^{2+}] (2[\text{Ca}^{2+}])^2 / [\text{CO}_{2(aq)}]$$

Z 6.2. mamy:

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Stąd:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,510 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = \mathbf{20,5 \text{ mg dm}^{-3}}$$

6.7. Jony HCO_3^- stanowią dominujące indywiduum w roztworze

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}) / 2 = (3,65 + 10,33) / 2 = 6,99 \approx 7$$

(gdzie: K_{a1} , K_{a2} – stałe dysocjacji kwasu węglowego)

Przy takim pH stężenia jonów H^+ i OH^- mogą być zaniedbane. Ponadto $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$ (patrz p. 6.1.)

Zatem alkaliczność:

$$\text{alkaliczność} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Ponieważ:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{więc:} \quad \text{alkaliczność} = \mathbf{1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$6.8. \quad [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg dm}^{-3} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Podstawiając tę wartość do wyrażenia:

$$K = 4,28 \cdot 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_{2(aq)}] = 4[\text{Ca}^{2+}]^3 / [\text{CO}_{2(aq)}]$$

otrzymujemy:

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Stąd:

$$P_{\text{CO}_2} = ([\text{CO}_{2(aq)}] / K_{\text{CO}_2}) \cdot 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,28 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Zadanie 7.

7.1. Szukane równania mają następującą postać:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

7.2. Stałą równowagi można wyrazić następująco:

$$K = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Stąd:

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

Zatem:

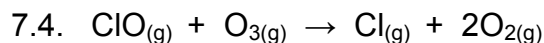
$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3][\text{O}] = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

7.3. $\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0$

Zatem z równania z p.7.1: $-k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{O}] = 0$

Stąd:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}] = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$



7.5. $k = A \exp(-E_a/RT)$

Szukany stosunek wynosi zatem:

$$\exp[(14,0-2,1) \cdot 1000 / (8,314 \cdot 298)] = \mathbf{122}$$

Zadanie 8.

8.1. Stała równowagi wynosi 1

8.2. 0 kJ/mol (0 J/mol)

8.3.

$$f_U = \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_U)_{\text{eq}} + (C_N)_{\text{eq}}} = \frac{(C_U)_{\text{eq}} / (C_N)_{\text{eq}}}{1 + (C_U)_{\text{eq}} / (C_N)_{\text{eq}}} = \frac{K}{1 + K}$$

8.4. (c) dodatni poniżej $T_{1/2}$, ale ujemny powyżej $T_{1/2}$

8.5. (d) maleje powyżej $T_{1/2}$, ale wzrasta poniżej $T_{1/2}$

8.6. $K = k_f / k_b$

8.7.

$$\begin{aligned} dC_U/dt &= k_f C_N - k_b C_U \\ &= k_f (C - C_U) - k_b C_U = k_f C - k_f C_U - k_b C_U = k_f C - (k_f + k_b) C_U \quad (1) \end{aligned}$$

$$K = k_f / k_b = (C_U)_{\text{eq}} / (C_N)_{\text{eq}}$$

$$1/K = k_b / k_f = (C_N)_{\text{eq}} / (C_U)_{\text{eq}}$$

$$\Rightarrow k_b / k_f + 1 = (C_N)_{eq} / (C_U)_{eq} + 1$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f) / k_f = [(C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}] / (C_U)_{eq} + 1$$

$$\Rightarrow (k_b + k_f) / k_f = C / (C_U)_{eq}$$

$$C = [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f \quad (2)$$

Teraz po podstawieniu C z równania (2) do równania (1), otrzymujemy:

$$k_f \{ [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] / k_f \} - (k_f + k_b) C_U$$

$$\Rightarrow [(k_b + k_f) (C_U)_{eq}] - (k_f + k_b) C_U$$

$$\Rightarrow - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]$$

W końcu otrzymujemy:

$$dC_U / dt = - (k_f + k_b) [C_U - (C_U)_{eq}]$$

37. IChO - ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Zadanie 1. Synteza D,L-fenyloglicyny i rozdzielenie enancjomerów

W etapie 1. tego zadania należało wykonać syntezę według przepisu. Masę uzyskanego produktu oznaczano z różnicy masy lejka Schotta z produktem i samego lejka wytarowanego przed suszeniem produktu. Następnie należało obliczyć uzyskaną wydajność D,L-fenyloglicyny, względem ilości użytego kwasu benzoilomrówkowego (masy cząsteczkowe trzeba było policzyć samemu).

Za wydajność powyżej 75% przyznawano maksymalną liczbę punktów, a w zakresie od 50%

do 75% wydajności stosowano punktację liniową odpowiednio od zera do maksimum. Wydajność poniżej 50% oznaczała uzyskanie 0 punktów.

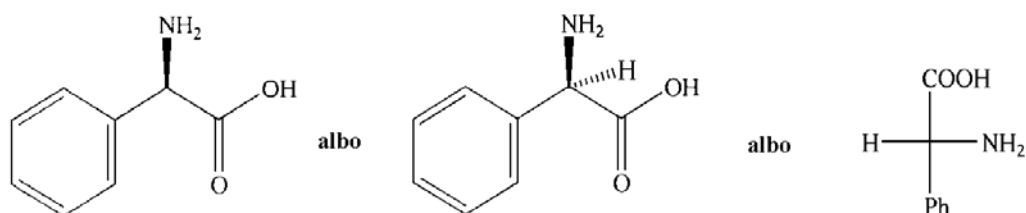
Próbka substancji uzyskanej przez każdego zawodnika była analizowana przez organizatorów metodą ^1H NMR. Zanieczyszczenia (głównie od kwasu benzoilomrówkowego), nieprzekraczające 5% masy preparatu upoważniały do uzyskania maksymalnej punktacji. W zakresie od 5% do 20% zanieczyszczeń stosowano liniową gradację przyznanych punktów. Zero punktów zawodnik otrzymywał, jeśli substancja zawierała więcej niż 20% zanieczyszczeń.

W etapie 2. Zadania 1 otrzymywano sól D,L-fenyloglicyny z kwasem (+)-kamforosulfonowym. Z uzyskanego według przepisu wodnego roztworu krystalizował diastereoizomer o mniejszej rozpuszczalności.

Masę wyizolowanej soli obliczano z różnicy masy lejka Schotta (innego niż w etapie 1) z produktem i masy samego lejka wytarowanego przed suszeniem. Za wydajność powyżej 30% (w stosunku do D,L-fenyloglicyny) przyznawano maksimum punktów. Wydajności od 0% do 30% punktowano w sposób liniowy.

Organizatorzy mierzyli skręcalność właściwą poszczególnych preparatów. Wyniki $[\alpha]_D$ poniżej -45° nagradzane były maksymalną liczbą punktów, a w zakresie od -45° do -20° stosowano liniową skalę punktacji. Zero punktów zawodnik otrzymywał gdy wartość skręcalności właściwej była większa od -20° .

Dodatkowe, punktowane pytanie teoretyczne polegało na podaniu wzoru przestrzennego wyizolowanego enancjomeru fenyloglicyny:



Zadanie 2. Identyfikacja nieznanymi substancji nieorganicznych

2.1.

- 1) Reakcja z fenoloftaleiną (malinowe zabarwienie) pozwala szybko wykryć substancje, które w roztworze wodnym mają odczyn zasadowy. Są to wodorotlenek sodu, węglan sodu i siarczan(IV) sodu. Dla uproszczenia opisu oznaczmy grupę tych substancji literą **Z**
- 2) Reakcje pozostałych siedmiu badanych substancji z roztworem FeCl_3 pozwalają na jednoznaczną identyfikację zgodnie z następującym rozumowaniem:
 - a) **tiocyjanian amonu**, NH_4SCN - tworzy się charakterystyczne krwistoczerwone zabarwienie. Po identyfikacji NaOH można potwierdzić tę identyfikację, gdyż w reakcji roztworu tiocyjanianu amonu z wodorotlenkiem sodu wydziela się amoniak.
 - b) **heksacyjanożelazian(II) potasu**, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – tworzy się charakterystyczne błękitne zabarwienie (błękit pruski).
Substancje o odczynie zasadowym, wykryte w punkcie 1., tworzą z roztworem FeCl_3 wyraźny brunatnoczerwony osad bądź zmętnienie.
- 3) Spośród pozostałych 5 substancji (H_2O_2 , H_2SO_4 , BaCl_2 , HCl , ZnCl_2) dwie reagują z dwiema substancjami z grupy **Z** z wydzieleniem gazu. Są to kwasy: solny i siarkowy(VI). Oznaczamy grupę substancji kwasowych (HCl , H_2SO_4) literą **K**, zaś grupę pozostałych trzech substancji (H_2O_2 , BaCl_2 , ZnCl_2) – literą **A**
- 4) Przeprowadzone w punkcie 3 reakcje pozwalają zidentyfikować **wodorotlenek sodu** (NaOH) jako substancję z grupy **Z**, która nie wydziela gazu w reakcjach z substancjami kwasowymi (grupa **K**).
- 5) Identyfikacji kwasów można dokonać prowadząc ich reakcje z substancjami grupy **A**. Kwas solny nie daje widocznych efektów z żadną substancją grupy **A**, natomiast kwas siarkowy(VI) tworzy z jedną z nich biały osad. Może to być tylko siarczan(VI) baru. To pozwala jednoznacznie zidentyfikować **kwas siarkowy(VI)** (H_2SO_4) i **chlerek baru** (BaCl_2). Zatem druga z substancji kwasowych to **kwas solny**.
- 6) Spośród dwu pozostałych substancji grupy **A** (H_2O_2 , ZnCl_2) **nadtlenek wodoru** wykrywa się w reakcji z roztworem jodku potasu wobec kwasu siarkowego (jedna ze zidentyfikowanych substancji) wobec roztworu skrobi. Tworzy się charakterystyczne niebieskie zabarwienie. Na zasadzie eliminacji można zatem stwierdzić, że trzecią substancją z grupy **A** jest **chlerek cynku**. Identyfikację tę można potwierdzić reakcją z NaOH (wytrącanie białego osadu rozpuszczalnego w nadmiarze NaOH) oraz reakcją elektrolizy (wydzielający się na anodzie chlor, w reakcji z roztworem KI wydziela jod, co można zaobserwować dodając roztworu skrobi).

7) Spośród dwu pozostałych zasadowych substancji z grupy **Z** (siarczan(IV) sodu i węglan sodu), **siarczan(IV) sodu** można wykryć przeprowadzając reakcję obu tych roztworów z jodem wydzielonym w reakcji KI z H_2O_2 i zabarwionym na niebiesko poprzez dodanie roztworu skrobi. Dodanie siarczanu(IV) powoduje zanik niebieskiego zabarwienia, natomiast dodanie węglanu nie pociąga za sobą żadnej zmiany. Substancją nie odbarwiającą roztworu jodu jest zatem **węglan sodu**.

