



ETAP I

26.11.2022

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 16:00

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

PUNKTACJA KOŃCOWA: wszystkie zadania 100 pkt.

ZADANIE 1

Równowagi kwasowo-zasadowe

W laboratorium sporządzono roztwory pięciu kwasów. Wybrane parametry dotyczące tych roztworów zebrano w tabeli poniżej.

Kwas	Stężenie całkowite c_0 (mol·dm ⁻³)	pH	Stopień dysocjacji α
HCl	?	3,00	?
HClO	0,02	4,11	?
HClO ₂	?	3,03	0,92
HClO ₃	?	3,44	1
HClO ₄	$5,0 \cdot 10^{-3}$?	?

Polecenia:

- (7 m.) Wykonaj potrzebne obliczenia i uzupełnij brakujące dane w tabeli (c_0 , pH, α).
- (2 m.) Kwas chlorowy(V) w bardzo wysokich stężeniach jest termodynamicznie nietrwały i ulega reakcji dysproporcjonowania. Produktami tej reakcji są ditlenek chloru(IV) oraz jeden z kwasów podany w tabeli. Zapisz równanie tej reakcji redoks oraz równania reakcji półokowych.
- (2 m.) Kwas chlorowy(V) po zmieszaniu z kwasem chlorowodorowym ulega reakcji synproporcjonowania, czyli reakcji, w której dwa różne indywidualia chemiczne zawierające ten sam pierwiastek ulegają jednoczesnej przemianie chemicznej do wspólnego produktu. Zaproponuj równanie tej reakcji redoks oraz reakcji półokowych utleniania/redukcji wiedząc, że w reakcji jeden z produktów jest gazem w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym.
- (2 m.) Uszereguj wszystkie podane wyżej kwasy tlenowe w zależności od ich mocy i wyjaśnij krótko przyczynę zmiany mocy kwasów w takim kierunku.
- (2 m.) Podaj kąty między wszystkimi wiązaniami w cząsteczce HClO₄ oraz określ ich przybliżone wartości.

ZADANIE 2

Redukcja związków chromu

Odważkę dichromianu potasu(VI) o masie 50,0 g rozpuszczono w wodzie i dodano 35 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Następnie do zlewki z roztworem dodawano stopniowo alkohol etylowy, aż do zakończenia reakcji. Otrzymany roztwór o barwie ciemnofioletowej zatężono, a następnie ochłodzono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielony produkt **P1** odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. W celu oczyszczenia produktu przeprowadzono jego rekrytalizację i w tym celu 115,0 g zanieczyszczonego produktu **P1** rozpuszczono w 400 g wody w temperaturze 75 °C, a następnie roztwór zatężono. Masa pozostałego roztworu wyniosła 198,4 g. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury 20 °C wydzielono kryształy czystego związku **A**, a ich masa po wysuszeniu wyniosła 91,8 g. Stwierdzono, że otrzymany ałun **A** w wyniku ogrzewania ulega stopniowej dehydratacji, tracąc całkowicie wodę w temperaturze powyżej 400 °C, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący 43 %. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono także, że wodny roztwór związku **A** zarówno w reakcji z chlorkiem baru, jak i z roztworem kwasem chlorowego(VII) strąca biały, krystaliczny osad.

Próbkę związku **A** rozpuszczono w wodzie i dodano stechiometryczną ilość 2 mol·dm⁻³ roztworu amoniaku (w stosunku molowym 1:3), w wyniku czego strącono szarozielony, bezpostaciowy osad związku **B**, który odsączono i przemyto wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń, po czym wysuszono na powietrzu. Próbkę związku **B** umieszczono w tyglu i prażono w płomieniu palnika gazowego uzyskując związek **C**, który po utarciu na proszek miał barwę zieloną.

Do tygla wsypano jednorodną mieszaninę składającą się z 35,0 g związku **C**, 13,0 g dichromianu(VI) potasu oraz 17,5 g metalicznego glinu i zainicjowano reakcję poprzez zapalenie mieszaniny. Po zakończeniu silnie egzotermicznej reakcji, ochłodzoną mieszaninę poreakcyjną rozbito i wybrano z niej kulki o masie 17,4 g. W otrzymanym produkcie głównym składnikiem była substancja **D**, która stanowiła 98,9 %_{wag.}. Stwierdzono, że produkt **D** roztwarza się m.in. w rozcieńczonym kwasie solnym z wydzieleniem bezbarwnego, bezwonnego, palnego gazu.

Polecenia:

- a. (2 m.) Na podstawie odpowiedniego równania reakcji zapisanego w formie jonowej, wyjaśnij dlaczego roztwór dichromianu(VI) potasu po zalkalizowaniu zmienia barwę z pomarańczowej na żółtą.
- b. (4 m.) Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Odpowiedź uzasadnij wykorzystując informacje podane w zadaniu oraz przedstawiając stosowne obliczenia.
- c. (5 m.) Napisz zbilansowane równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) opisującej otrzymywanie związku **A** z dichromianu(VI) potasu w reakcji z kwasem siarkowym(VI) i alkoholem etylowym. Wskaż w tej reakcji utleniacz i reduktor.
- d. (5 m.) Oblicz %_{mas.} zanieczyszczeń w produkcie **P1**. W obliczeniach pominiij wpływ zanieczyszczeń na rozpuszczalność związku **A** w wodzie.
- e. (2 m.) Podaj wzory i nazwy związków **B** i **C**.

f. (2 m.) Jakie właściwości kwasowo-zasadowe posiada związek **B**? Odpowiedź uzasadnij podając równania reakcji (zapisane w formie jonowej) potwierdzające te właściwości.

g. (2 m.) Podaj nazwę substancji **D**. Odpowiedź uzasadnij.

h. (3 m.) Oblicz wydajność procesu otrzymywania substancji **D**.

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

H – 1,008; O – 16,00; Al – 26,98; S – 32,06; K – 39,10; Cr – 52,00

Rozpuszczalność związku **A** w wodzie: 24,2 g /100 g H_2O (20 °C).

ZADANIE 3

Poduszka powietrzna

Poduszka powietrzna montowana w kierownicy samochodów osobowych, w czasie wypadku napełnia się azotem. Od momentu zainicjowania tego procesu do całkowitego jej napełnienia mija przeciętnie 20-50 milisekund. Azot powstaje w wyniku reakcji chemicznych. Pierwszą z nich jest rozkład stałego, dobrze rozpuszczalnego w wodzie azydku sodu (NaN_3). Oprócz tego związku, w układzie napełniającym poduszkę znajdują się też inne substancje. Część powstających produktów jednej reakcji staje się substratami w następnej reakcji (Tabela 1). Całkowita wartość ciepła uwolnionego do otoczenia w wyniku zajścia wszystkich procesów (etap 1+2+3) w omawianym układzie, w przeliczeniu na warunki stałej temperatury 25 °C i ciśnienia 1 bara, jest równa 648,9 kJ.

Przyjmij, że reagenty zostały zmieszane w stosunkach wynikających ze stechiometrii równań reakcji. Wszystkie reakcje zachodzące w układzie napełniającym poduszkę powietrzną przebiegają całkowicie.

Tabela 1. Wykaz substratów i produktów reakcji zachodzących podczas napełniania się poduszki powietrznej.

Etap	Substraty	Produkty
1.	NaN_3	Na, N_2
2.	Na, KNO_3	Na_2O , K_2O , N_2
3.	Na_2O , K_2O , SiO_2	Na_2SiO_3 , K_2SiO_3

Tabela 2. Wartości standardowych entalpii tworzenia wybranych związków w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem 1 bara:

Wzór związku (z zaznaczonym stanem skupienia)	$\Delta_{\text{tw}}H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{NaN}_3(\text{s})$	21,8
$\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	-361,7
$\text{K}_2\text{O}(\text{s})$	-414,6
$\text{KNO}_3(\text{s})$	-466,7
$\text{NaNO}_2(\text{s})$	-358,7
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910,9
$\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	-1561,4
$\text{K}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	-1548,1

Polecenia:

- a.* (1,5 m.) Na podstawie treści zadania podaj wszystkie substancje znajdujące się w poduszce powietrznej, wykorzystywane podczas zachodzących reakcji chemicznych, przed jej uruchomieniem i opisz jaką funkcję (z punktu widzenia bezpieczeństwa kierowcy) pełni każdy z wymienionych przez Ciebie związków?
- b.* (2 m.) Zapisz sumaryczne równanie reakcji opisujące łącznie przemiany zachodzące we wszystkich etapach omawianego procesu.
- Proporcja masy sodu do masy potasu w tej mieszaninie wynosi (z dokładnością do 2. miejsca po przecinku) 2,94.
- c.* (4 m.) Nylonowa poduszka powietrzna w kierownicy napełnia się azotem powstałym w reakcjach chemicznych, w temperaturze 25 °C. Ciśnienie w całkowicie napełnionej poduszce wynosi 0,125 MPa. Oblicz jej objętość.
- d.* (1,5 m.) Ile gramów azotanu(V) potasu użyto w tym układzie?
- e.* (5 m.) Oblicz procentowe udziały efektów cieplnych poszczególnych reakcji zachodzących w etapach 1, 2 i 3 w całkowitym efekcie cieplnym wszystkich procesów rozważanego układu, w $T = 25\text{ °C}$ i pod ciśnieniem 1 bara.
- f.* (1 m.) Narysuj wzór elektronowy jednej (wybranej przez Ciebie) struktury rezonansowej jonu azydkowego. Zaznacz ładunki formalne poszczególnych atomów azotu oraz wolne pary elektronowe.

Azydek sodu jest substancją toksyczną, w roztworach wodnych dysocjującą na jony. W roztworach zasadowych, pod wpływem chloranów(I) jony azydkowe ulegają reakcji rozkładu do azotu, a atomy chloru zmieniają stopień utlenienia o 2. Jest to proces opisywany kinetyką takiego rzędu, dla którego stała szybkości reakcji ma wymiar s^{-1} . Na podstawie badań przeprowadzonych w temp. 25 °C określono, że czas, po którym stężenie jonów azydkowych obniża się o $\frac{1}{4}$ wynosi 6,0 sekund.

g. (3 m.) Załóżmy, że w wyniku zalania samochodu i awarii systemu omawianej poduszki powietrznej w kierownicy (poduszka nie zadziałała) cała jej zawartość przedostała się do wody. Sole uległy praktycznie natychmiastowemu i całkowitemu rozpuszczeniu, a objętość końcowa powstałego roztworu wyniosła 100 litrów.

Po jakim czasie stężenie jonów azydkowych spadnie poniżej $2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (wartość tzw. toksyczności ostrej dla pewnych organizmów wodnych) w obecności nadmiarowej ilości chloranów(I), dla środowiska o odczynie zasadowym? Przyjmij, że w omawianych warunkach jony azotanowe(V) nie będą reagować z jonami azydkowymi.

h. (2 m.) Jaką objętość (w temp. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1013 hPa) zajmie azot uwolniony w wyniku reakcji całkowitego rozkładu jonów azydkowych pod wpływem jonów chloranowych(I) w rozważanym układzie?

Jeśli nie potrafiłaś(eś) obliczyć masy azydku sodu zawartego w układzie napelniającym poduszkę powietrzną, w punktach g i h. przyjmij, że jest ona równa 130 g.

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe. Rozpuszczalność azotu w wodzie jest pomijalnie mała. $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

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

K – 39,10 Si – 28,09 Na – 22,99 O – 16,00 N – 14,01

$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

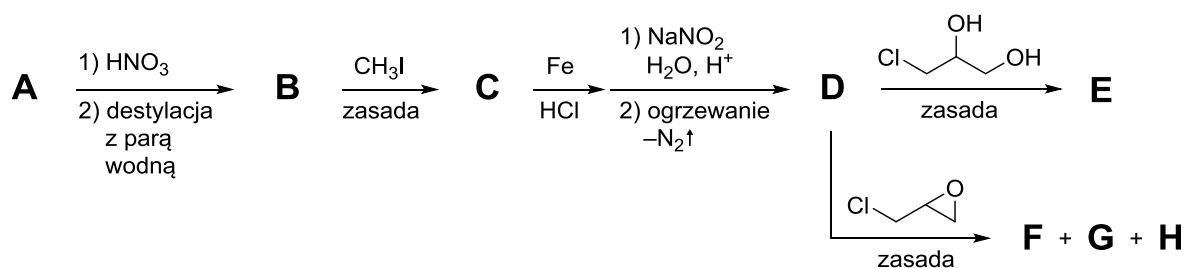
Wyrażenia na stężenia substancji w miarę upływającego czasu dla procesów opisywanych równaniami zgodnie z kinetyką 0., 1. oraz 2. rzędu są następujące:

$$c = c_0 - k \cdot t; \quad c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}; \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

ZADANIE 4

Lek ułatwiający odkrztuszanie

Związek **D** po raz pierwszy wydzielono z żywicy pewnego drzewa, a jego pochodne do dziś znajdują zastosowanie jako leki ułatwiające odkrztuszanie. Poniżej przedstawiony jest schemat laboratoryjnej syntezy jednej z takich pochodnych (związek **E**).

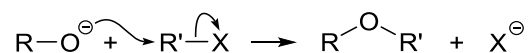


Informacje dodatkowe:

Substratem syntezy jest związek **A** o masie molowej poniżej $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, który zawiera $76,60\%_{\text{mas.}}$ węgla i $6,38\%_{\text{mas.}}$ wodoru, oraz występuje w nim taka sama grupa funkcyjna, jak w związku **D**.

W związku **B** występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, co pozwala na selektywne wydzielenie **B** z mieszaniny reakcyjnej poprzez destylację z parą wodną.

Związek **C** należy do grupy eterów, których ogólną metodą syntezy jest substytucja nukleofilowa:



Forma (*R*)-**E** jest aktywną biologicznie odmianą tego związku.

Reakcja **D** z epichlorohydryną (3-chloro-1,2-epoksypropanem) prowadzi do mieszaniny produktów przy czym:

- Związek **F** można przekształcić w **E** przez ogrzewanie z rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu,
- Związek **G** można przekształcić w **F** przez ogrzewanie z rozcieńczonym wodnym roztworem zasady,
- Związek **H** ma masę molową większą niż $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i tworzy się w warunkach reakcji zarówno ze związku **F**, jak i ze związku **G**.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C – 12,0, H – 1,0.

Polecenia:

- (10 m.) Narysuj struktury związków **A-E** powstających w przedstawionej powyżej syntezie.
- (2 m.) Narysuj strukturę 3-chloropropano-1,2-diolu (reagenta użytego w transformacji **D**→**E**), z którego powstaje aktywna biologicznie forma związku **E**.
- (6 m.) Podaj struktury związków **F-H** wiedząc, że związek **G** różni się składem pierwiastkowym od dwóch pozostałych produktów.

ZADANIE 5

Syntetyczne aminokwasy

Proteazy (enzymy hydrolizujące wiązania peptydowe) wirusowe biorą udział w procesie replikacji wirusów. Zastosowanie wysoce selektywnych inhibitorów działania tych enzymów, mogłoby umożliwić zwalczanie wielu chorób wirusowych. *Paxlovid* – pierwszy lek na COVID-19 jest inhibitorem proteazy SARS-CoV-2 3CLpro.

Zaprojektowanie selektywnych inhibitorów wymaga jednak syntezy syntetycznych analogów aminokwasów. Przykładem takich aminokwasów są związki **A-C** oraz ich pochodna **D**.

Związki **A**, **B**, **C** i **D** są izomerycznymi α -aminokwasami (lub ich prostymi pochodnymi) o następującym składzie pierwiastkowym (w formie obojętnej): $47,52\%_{\text{mas.}}$ węgla; $13,85\%_{\text{mas.}}$ azotu; $31,65\%_{\text{mas.}}$ tlenu oraz $6,98\%_{\text{mas.}}$ wodoru.

Informacje dodatkowe:

- Tylko związek **A** nie zawiera w cząsteczce centrum stereogenicznego.
- W reakcji z ninhydryną związki **A**, **C** oraz **D** tworzą produkty o fioletowym zabarwieniu, natomiast związek **B** tworzy produkt o zabarwieniu żółtym.
- Wyłącznie związek **C** odbarwia roztwór bromu.
- Punkt izoelektryczny związku **D** wynosi ok. 9, a w jego roztworach o odczynie silnie zasadowym zidentyfikowano anion **D'** o stosunku masy do ładunku $m/z = 118$.

Polecenia:

- (1 m.) Wyznacz wzór empiryczny związków **A–D**.
- (8 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A–D** (formy dominujące w punkcie izoelektrycznym) bez uwzględniania stereochemii.
- (6 m.) Narysuj wzory obu enancjomerów związku **C** w projekcji Fischera i określ konfiguracje względne (*D/L*) oraz absolutne (*R/S*) asymetrycznych atomów węgla.
** Możesz wykonać polecenie dla dowolnego α -aminokwasu – za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę liczby punktów.*
- (3 m.) Zapisz równanie reakcji jednego z enancjomerów związku **C** z bromem. Określ relację stereochemiczną produktów.
- (2 m.) Zapisz w formie jonowej (skrótowej) równanie reakcji związku **D** z wodorotlenkiem sodu prowadzącej do związku **D'**.

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

C – 12,0; H – 1,0; O – 16,0; N – 14,0.