

ETAP III – 1.03.2014 r. Godz. 12.00-15.00

Uwaga! Masy molowe pierwiastków podano na końcu zestawu.**Zadanie 1 (12 pkt)**

1. Do identyfikacji fenolu używamy:

- a) wodnego roztworu chlorku żelaza(III)
 b) wodnego roztworu chlorku żelaza(II)
 c) wodorotlenku wapnia
 d) wody amoniakalnej

1 pkt.

2. Masa 1dm³ pewnego gazu szlachetnego w 27°C pod ciśnieniem 1,25·10⁵ Pa wynosi 2 g. Masa molowa tego gazu wynosi:

- a) 39,92 [g/mol]
 b) 54,22 [g/mol]
 c) 79,84 [g/mol]
 d) 20,18 [g/mol]

1 pkt.

Rozwiązanie

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300\text{K}} = 0,0501 \text{ mol}$$

Masa molowa gazu

$$M = \frac{2\text{g}}{0,0501 \text{ mol}} = 39,92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

3. Roztwór NaCl o stężeniu 0,3 mol/dm³ ma gęstość 1,02 g/cm³. Ile wody należy odparować z 330 cm³ tego roztworu, aby otrzymać 3% roztwór NaCl?

- a) 187,2 g
 b) 143,5 g
 c) 97,1 g
 d) 288,5 g

1 pkt.

*Rozwiązanie*W 0,33 dm³ roztworu znajduje się 0,099 mol NaCl i jest to masa 5,792 g NaCl.Masa roztworu wyjściowego wynosi: $m = 0,33 \text{ dm}^3 \cdot 1,02 \text{ g/cm}^3 = 336,6 \text{ g}$.

Masa roztworu po odparowaniu wody:

$$\frac{3\text{g}}{100\text{g}} = \frac{5,792\text{g}}{x}, \quad \text{stąd } x = 193,1 \text{ g masa nowego roztworu}$$

Masa odparowanej wody: $m = 336,6 \text{ g} - 193,1 \text{ g} = 143,5 \text{ g}$

4. Inhibitor zastosowany w reakcji chemicznej powoduje:

- a) wzrost energii aktywacji reakcji
 b) przesunięcie równowagi reakcji w prawo
 c) nie ma wpływu na przebieg reakcji
 d) obniżenie temperatury reakcji

1 pkt.

5. W ogniwie galwanicznym zachodzi sumaryczna reakcja $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}$. Podczas pracy ogniwa średnia szybkość utleniania kadmu wynosi 0,1 mg/s. Średni prąd płynący w tym ogniwie wynosi:
- a) 623 mA
 b) 390 mA
 c) 172 mA
 d) 48 mA

1 pkt.

Rozwiązanie

Na 1 mol Cd czyli 112,4 g - 2·96500 C
 0,1·10⁻³g - x

$$x = 0,172 \text{ C} = 0,172 \text{ [A}\cdot\text{s]} \quad \text{stad } I = 0,172 \text{ A}$$

6. Próbkę stopu zawierającą Cu, Ag i Zn całkowicie roztworzono w kwasie azotowym(V). Po dodaniu nadmiaru kwasu solnego wytrącił się osad, którego masa była równa masie próbki stopu. Zawartość Ag (w % wag.) w stopie wynosiła:
- a) 22,4%
 b) 75,2%
 c) 50,2%
 d) 10,3%

1 pkt.

Rozwiązanie

Tylko AgCl wytrąci się po dodaniu roztworu HCl

1 mol Ag - 1 mol AgCl
 107,9 g Ag - 143,4 g AgCl

Zawartość Ag w stopie

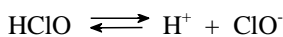
$$\frac{107,9}{143,4} \cdot 100\% = 75,2\%$$

7. W jakim stosunku objętościowym należy mieszać ze sobą dwa roztwory kwasu HClO o stężeniach 0,18% (i gęstości 1,02 g/cm³) oraz 0,005 mol/dm³, aby wykładnik stężenia jonów wodorowych (pH) powstałej mieszaniny wynosił 2,00. Stała dysocjacji (K_a) tego kwasu wynosi 0,01.
- a) 1:2
 b) 1:1
 c) 2:1
 d) 3:2

3 pkt.

Rozwiązanie

$$M_{\text{HClO}} = 52,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad C_m = \frac{C_{p\%} \cdot d}{100\% \cdot M}, \quad C_m = \frac{0,18\% \cdot 1020 \text{ g/dm}^3}{100\% \cdot 52,5 \text{ g/mol}} = 0,035 \text{ mol/dm}^3$$

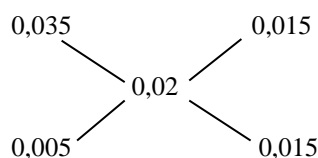


$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \quad \text{oraz} \quad [\text{H}^+] = [\text{ClO}^-]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+], \quad 2 = -\log[\text{H}^+], \quad [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$1 \cdot 10^{-2} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{[\text{HClO}]}, \quad [\text{HClO}] = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

$$c_0 = [\text{HClO}] + [\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$



Oba roztwory należy zmieszać w proporcjach objętościowych 0,015:0,015 = 1:1

8. Stężenie molalne (jednostka: mol/kg rozpuszczalnika) 0,5 molowego roztworu H_2SO_4 ($M = 98 \text{ g/mol}$, $d = 1,11 \text{ g/cm}^3$) wynosi:

- a) 0,25 mol/kg
b) 0,47 mol/kg
c) 0,57 mol/kg
d) 0,74 mol/kg
- 1 pkt.

Rozwiązanie

0,5 mol H_2SO_4 - 49 g H_2SO_4 - **1000 cm³ roztworu** - 1110 g roztworu - (1110-49) = 1061 g H_2O

$\frac{x}{0,5 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}{1061 \text{ g } \text{H}_2\text{O}}$

$x = 0,47 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \implies c = 0,47 \text{ mol/kg } \text{H}_2\text{O}$

9. W akumulatorze zawierającym 250 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,26 g/cm³ i stężeniu 35%, znajduje się woda destylowana o objętości:

- a) 150,5 cm³
b) 185,5 cm³
c) 204,8 cm³
d) 225,0 cm³
- 1 pkt.

Rozwiązanie

Masa roztworu elektrolitu = 250 cm³ · 1,26 g/cm³ = 315 g

Masa H_2SO_4 w roztworze = 315 g · 0,35 = 110,2 g

Masa wody destylowanej = 315 g - 110,2 g = 204,8 g

Objętość wody = 204,8 g / 1 g/cm³ = 204,8 cm³

10. Podczas rozkładu termicznego tlenku rtęci(II) wydzielono 0,56 dm³ tlenu (w przeliczeniu na warunki normalne). W wyniku rozkładu otrzymano metaliczną rtęć w ilości:

- a) 5,05 g
b) 10,03 g
c) 15,03 g
d) 22,40 g
- 1 pkt.

Rozwiązanie

$M_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ g/mol}$, $2\text{HgO} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$

1 mol O_2 - 22,4 dm³

x mol O_2 - 0,56 dm³

$x = 0,025 \text{ mol}$

$n_{\text{Hg}} = 2 \cdot 0,025 \text{ mol} = 0,05 \text{ mol}$, m_{Hg} (masa wydzielonej rtęci) = 0,05 mol · 200,6 g/mol = 10,03 g

Suma punktów: 12 pkt.

Zadanie 2 (10 pkt)

Typowym przedstawicielem związków aromatycznych jest benzen.

A. Stosując benzen i inne potrzebne odczynniki podaj schematy reakcji otrzymywania:

(i) 3-chloronitrobenzenu,

(ii) 2-chloronitrobenzenu i 4-chloronitrobenzenu.

B. Zaproponuj wzór strukturalny i nazwę pochodnej benzenu (C_8H_{10}), wiedząc, że jej bromowanie w obecności opiłków żelaza prowadzi do uzyskania dwóch izomerów $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$. Zapisz odpowiedni schemat reakcji.

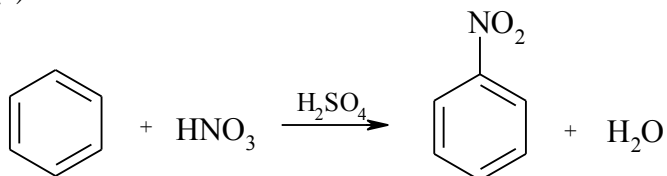
C. Obliczyć ile gramów produktu otrzymano, jeżeli zmieszano 7,8 g benzenu z chlorem w obecności światła, a reakcja przebiegła z 85% wydajnością.

D. Przygotowano 0,6 kg roztworu ($d = 0,95 \text{ g/cm}^3$) poprzez rozpuszczenie w 500 cm^3 benzenu ($d = 0,88 \text{ g/cm}^3$) pewnej ilości nitrobenzenu. Obliczyć stężenie molowe nitrobenzenu w otrzymanym roztworze.

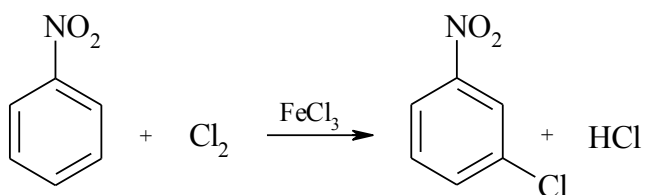
Przykładowe rozwiązanie

ad. A

(i)

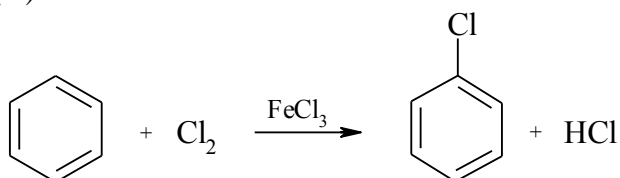


0,5 pkt

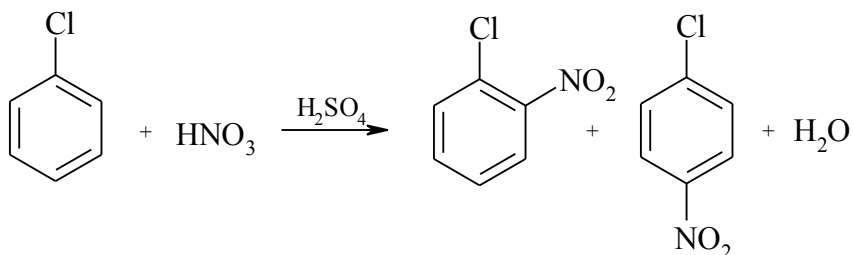


0,5 pkt

(ii)



0,5 pkt



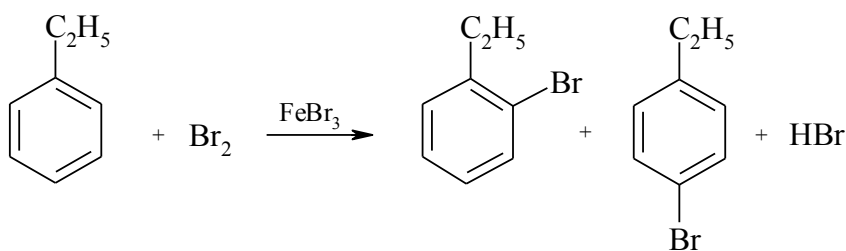
0,5 pkt

ad. B

Pochodną benzenu może być:

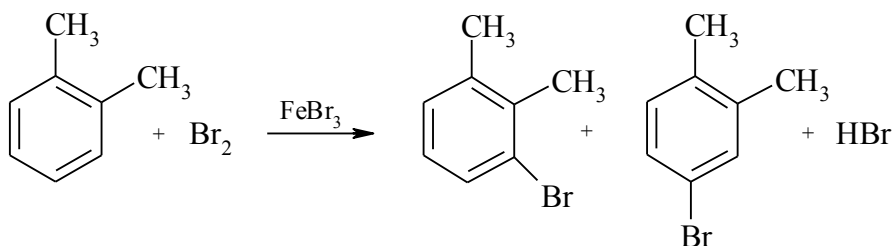
etylobenzen:

1 pkt

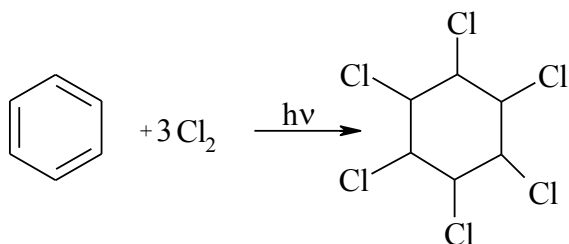


1 pkt

lub o-ksylen:



ad. C



1 pkt.

1 mol C_6H_6 – 1 mol $C_6H_6Cl_6$

78 g C_6H_6 – 291 g $C_6H_6Cl_6$

7,8 g C_6H_6 – 29,1 g $C_6H_6Cl_6$

29,1 g $C_6H_6Cl_6$ – 100%

x g – 85 %

x = 24,74 g

2 pkt.

ad. D

masa roztworu: $m_r = 0,6 \text{ kg} = 600 \text{ g}$

masa benzenu

$m_b = V_b \cdot d_b$

$m_b = 500 \text{ cm}^3 \cdot 0,88 \text{ g/cm}^3 = 440 \text{ g}$

1 pkt.

masa nitrobenzenu

$m_{nb} = m_r - m_b$

$m_{nb} = 600 - 440 = 160 \text{ g}$

1 pkt.

liczba moli nitrobenzenu

$M_{nb} = 123 \text{ g/mol}$

1 mol – 123 g

x mol – 160 g

x = 1,3 mol

objętość roztworu

$V_r = m_r / d_r$

$V_r = 600 \text{ g} / 0,95 \text{ g/cm}^3 = 632 \text{ cm}^3 = 0,632 \text{ dm}^3$

stężenie molowe roztworu

$C_m = n / V$

$C_m = 1,3 / 0,632 = 2,06 \text{ mol/dm}^3$

1 pkt.

Suma punktów: 10 pkt

Zadanie 3 (12 pkt)

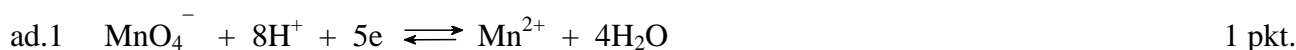
Zbudowano półogniwo redox składające się z drutu platynowego, zanurzonego do 240 cm³ roztworu o składzie: 0,3 mol/dm³ KMnO₄, 0,1 mol/dm³ MnSO₄ oraz 0,5 mol/dm³ H₂SO₄.

1. Napisać równanie reakcji zachodzącej w półogniwie.
2. Zapisać równanie Nernsta opisujące potencjał półogniwa oraz obliczyć jego wartość dla temperatury 15°C.
3. Obliczyć potencjał półogniwa w podanych wyżej warunkach względem nasyconej elektrody kalomelowej (Nas.EK)?
4. Jak zmieni się potencjał półogniwa po dodaniu do roztworu 2,4 g NaOH (zakładając, że objętość elektrolitu nie uległa zmianie).
5. Jaka reakcja będzie decydowała o potencjale półogniwa (zapisać równanie reakcji) i jaka będzie postać równania Nernsta opisującego ten potencjał po zobojętnieniu kwasu w elektrolicie do pH = 6?

W obliczeniach należy przyjąć: stała Faraday'a $F = 96485 \text{ C/mol}$, stała gazowa $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; potencjał Nas.EK względem normalnej elektrody wodorowej (NEW) równy 0,244 V;

$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,510 \text{ V}$. Wyniki obliczeń podać z dokładnością do trzech miejsc po przecinku.

Przykładowe rozwiązanie



ad.2
$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{2,303 \cdot RT}{5F} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$
 2 pkt.

poprawna jest również postać:

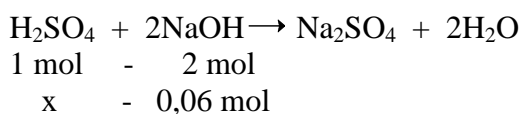
$$E = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,510 + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 288}{5 \cdot 96485} \cdot \log \frac{0,3 \cdot 1^8}{0,1} = 1,515 \text{ V wzgl. NEW}$$
 1 pkt.

ad.3 Potencjał półogniwa wzgl. Nas.EK

$$E = (1,515 - 0,244) \text{ V} = 1,271 \text{ V}$$
 2 pkt.

ad.4 Po dodaniu NaOH ($m = 2,4 \text{ g}$, $n = 0,06 \text{ mol}$) nastąpi częściowa neutralizacja roztworu, zgodnie z równaniem



$x = 0,03 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ - przereagowało

W 0,24 dm³ roztworu pozostało (0,12 – 0,03) = 0,09 mol H₂SO₄,

czyli [H₂SO₄] = 0,375 mol/dm³ => [H⁺] = 0,75 mol/dm³ 1 pkt.

$$E = 1,510 + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 288}{5 \cdot 96485} \cdot \log \frac{0,3(0,75)^8}{0,1} = 1,504 \text{ V (wzł. NEW)} \quad 1 \text{ pkt.}$$

Potencjał elektrody zmaleje o 0,011 V. 1 pkt.

ad.5 Redukcja manganianu(VII) w środowisku słabo kwaśnym przebiega wg równania:



$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} + \frac{2,303 \cdot \text{RT}}{3\text{F}} \cdot \log\left([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4\right) \quad 2 \text{ pkt.}$$

lub

$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} + \frac{\text{RT}}{3\text{F}} \cdot \ln\left([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4\right)$$

Suma punktów: 12 pkt.

Zadanie 4 (25 pkt)

- A. a) Ciekawą grupą związków organicznych są tzw. hydroksykwasy. Jednym z nich jest kwas salicylowy (**związek 1**). H. Kolbe (niemiecki chemik) dokonał syntezy tego związku metodą stosowaną do dziś w przemyśle (jako tzw. reakcja Kolbego). Pierwszy etap tej reakcji polega na działaniu tlenkiem węgla(IV) na fenolan sodu w temperaturze 125°C pod ciśnieniem 0,5 MPa. W wyniku elektrofilowego ataku CO₂ na pierścień aromatyczny fenolanu powstaje salicylan sodu. W drugim etapie otrzymany salicylan zakwasza się kwasem siarkowym(VI) i powstaje wolny kwas salicylowy oraz obojętna sól sodowa. Kwas salicylowy jest wprawdzie skutecznym lekiem przeciwbólowym i przeciwzapalnym, ale powoduje liczne podrażnienia błony śluzowej żołądka.
- b) Substancją spełniającą wszelkie oczekiwania medyczne (właściwości przeciwbólowe, przeciwzapalne i przeciwgorączkowe) okazał się kwas acetylosalicylowy (**związek 2**), odporny na hydrolizę w warunkach panujących w żołądku człowieka.
- c) Zastosowanie w medycynie mają również: salicylan metylu (**związek 3**) - składnik maści przeciwrheumatycznych salicylan fenylu (**związek 4**) – lek przeciwbakteryjny stosowany m. in. w leczeniu zakażeń pęcherza moczowego, tzw. salol i kwas 4-aminosalicylowy tzw. PAS (**związek 5**), mający zastosowanie w leczeniu gruźlicy jako lek wspomagający.
- (i) Zapisać wzory półstrukturalne związków 1-5, o których mowa powyżej.
- (ii) Biorąc pod uwagę budowę wybranych związków (1-5) wyjaśnij dlaczego kwas salicylowy powoduje podrażnienia błony śluzowej żołądka.
- (iii) Zapisać równania reakcji zachodzących w czasie otrzymywania kwasu salicylowego metodą Kolbego. Obliczyć jakiej masy fenolanu sodu [kg] i jakiej objętości tlenku węgla(IV) [m³] odmierzzonego w warunkach reakcji należy użyć w celu otrzymania 2·10⁴ kg tego kwasu, wiedząc, że pierwszy etap syntezy zachodzi z wydajnością 85%, a drugi 98%.

(iv) 10 g mieszaniny benzoesu metylu i salicylanu metylu poddano hydrolizie stosując $0,6 \text{ dm}^3$ $0,2 \text{ mol/dm}^3$ roztworu wodorotlenku potasu. Hydroliza przebiegła do końca, a nadmiar zasady zobojętniono zużywając $0,2 \text{ dm}^3$ $0,1 \text{ molowego}$ roztworu kwasu solnego. Zapisać równania reakcji i obliczyć skład mieszaniny estrów w procentach:

- molowych,
- masowych.

B. pH soku żołądkowego zdrowego człowieka jest równe 2,0 i wynika z obecności w nim kwasu solnego.

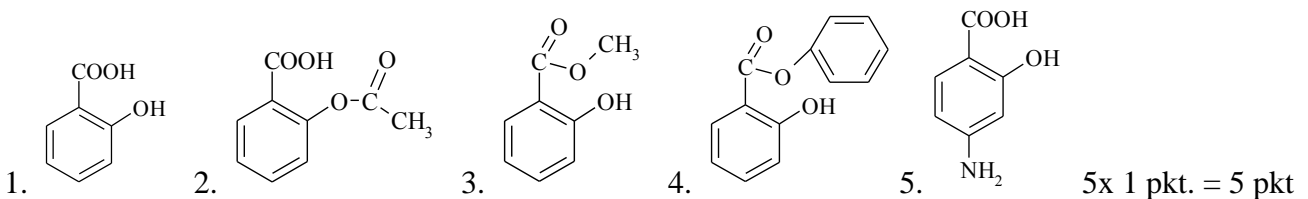
a) Jaka jest masa HCl zawartego w $1,0 \text{ dm}^3$ soku żołądkowego?

b) Obliczyć objętość [cm^3] 10% zawiesiny tlenku magnezu o gęstości $1,4 \text{ g/cm}^3$, jaką musi spożyć chory na nadkwasotę pacjent, aby doprowadzić pH treści żołądkowej do właściwego poziomu, jeśli wartość patologiczna pH wynosi 1,0, a objętość soków żołądkowych wynosi 250 cm^3 . Proszę założyć, że powstająca sól nie ulega hydrolizie.

Przykładowe rozwiązanie

ad. A

(i)

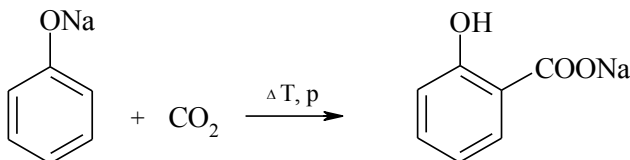


(ii)

Kwas salicylowy ($K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 1,5 \cdot 10^{-14}$) ma charakter kwaśny; w żołądku człowieka znajduje się sok żołądkowy zawierający kwas solny, zatem dodatkowe zażywanie kwasu salicylowego jeszcze bardziej obniża pH i powoduje podrażnienia błony śluzowej – ze względu na działanie kwasu. 1 pkt.

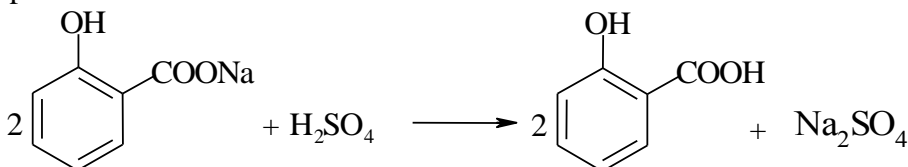
(iii)

Etap 1



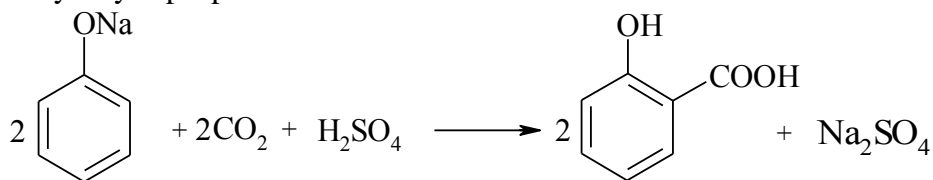
0,5 pkt.

Etap 2



0,5 pkt.

Sumaryczny zapis procesu



0,5 pkt.

Obliczenie całkowitej wydajności

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot 100\%$$

$$W = 0,85 \cdot 0,98 \cdot 100\% = 83,3\%$$

0,5 pkt.

Obliczenie masy fenolanu sodu

$$2 \cdot 116 \text{ g fenolanu sodu} - 2 \cdot 138 \text{ g kwasu salicylowego}$$

$$x \text{ kg fenolanu sodu} - 2 \cdot 10^4 \text{ kg kwasu salicylowego}$$

$$x = 16811,6 \text{ kg}$$

0,5 pkt.

$$16811,6 \text{ kg} - 83,3\%$$

$$y \text{ kg} - 100\%$$

$$y = 20181,99 \cong 20182 \text{ kg fenolanu sodu}$$

0,5 pkt.

Obliczenie objętości tlenu węgla(IV)

Liczba moli CO_2

$$1 \text{ mol } \text{CO}_2 - 0,138 \text{ kg kwasu salicylowego}$$

$$x - 2 \cdot 10^4 \text{ kg kwasu salicylowego}$$

$$x = 144927,54 \text{ mol } \text{CO}_2 \cong 144928 \text{ mol } \text{CO}_2$$

0,5 pkt.

Objętość CO_2

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = n \cdot R \cdot T / p$$

$$V = \frac{144928 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (125 + 273) \text{ K}}{0,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 959,1 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$$

1 pkt.

Uwzględnienie wydajności procesu

$$959,1 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 - 83,3\%$$

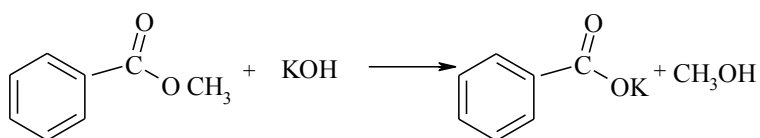
$$x \text{ m}^3 \text{ CO}_2 - 100\%$$

$$x = 1151,4 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$$

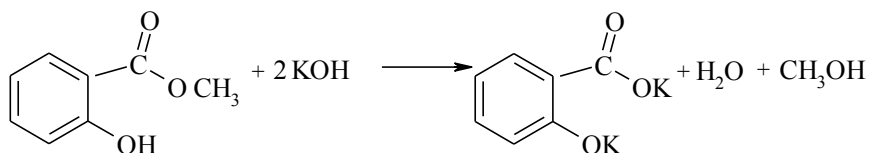
0,5 pkt.

(iv)

Zapis równań:



1 pkt.



1 pkt.

Obliczanie liczby moli benzoesu metylu i salicylanu metylu

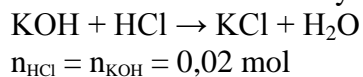
$$M_{\text{salicylanu metylu}} = 152 \text{ g/mol} \quad \text{oraz} \quad x - \text{liczba moli salicylanu metylu}$$
$$M_{\text{benzoesu metylu}} = 136 \text{ g/mol} \quad \text{oraz} \quad y - \text{liczba moli benzoesu metylu}$$

Liczba moli użytej zasady i kwasu:

$$n_{\text{KOH}} = c_m \cdot V = 0,2 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,6 \text{ dm}^3 = 0,12 \text{ mola}$$
$$n_{\text{HCl}} = c_m \cdot V = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,2 \text{ dm}^3 = 0,02 \text{ mola}$$

1 pkt.

Liczba moli nadmiaru zasady:



0,5 pkt.

Liczba moli zasady, która przereagowała z estrami:

$$n_{\text{KOH}} = 0,12 - 0,02 = 0,10 \text{ mola}$$

0,5 pkt.

Zapis układu równań:

$$152x + 136y = 10 \quad (\text{bilans masy mieszaniny estrów})$$
$$2x + y = 0,1 \quad (\text{bilans liczby moli estrów w przeliczeniu na KOH})$$

1 pkt.

Rozwiązanie układu równań

$$x = 0,03 \text{ mol (salicylan metylu)}$$
$$y = 0,04 \text{ mol (benzoesan metylu)}$$

1 pkt.

Skład mieszaniny w procentach molowych:

$$\% \text{ molowy salicylanu metylu} = [0,03 \text{ mol} / (0,03 + 0,04) \text{ mol}] \cdot 100\% = 42,86\%$$
$$\% \text{ molowy benzoesu metylu} = 100\% - 42,86\% = 57,14\%$$

1 pkt.

Skład mieszaniny w procentach masowych:

$$m_{\text{salicylanu metylu}} = 0,03 \text{ mol} \cdot 152 \text{ g/mol} = 4,56 \text{ g}$$
$$m_{\text{benzoesu metylu}} = 0,04 \text{ mol} \cdot 136 \text{ g/mol} = 5,44 \text{ g}$$

0,5 pkt.

$$\% \text{ masowy salicylanu metylu} = (4,56 \text{ g} / 10 \text{ g}) \cdot 100\% = 45,60\%$$

$$\% \text{ masowy benzoesu metylu} = 100\% - 45,60\% = 54,40\%$$

0,5 pkt.

ad. B

a.

Obliczenie stężenia jonów H^+

$$\text{pH} = 2, \text{ więc } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

0,5 pkt.

Obliczenie masy HCl

$$\alpha_{\text{HCl}} = 100\% \text{ (mocny elektrolit), zatem } c_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$
$$n_{\text{HCl}} = c_m \cdot V = 0,01 \text{ mola}$$
$$m_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ mola} \cdot 36,5 \text{ g/mol} = 0,365 \text{ g}$$

1 pkt.

b.

Obliczenie stężenia jonów H^+

$$\text{pH} = 1, \text{ więc } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$$

0,5 pkt.

Obliczenie liczby moli HCl do neutralizacji

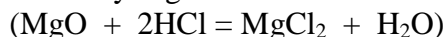
$$\alpha_{\text{HCl}} = 100\% \text{ (mocny elektrolit), zatem } c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$
$$n_{\text{HCl}} = c_m \cdot V = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,25 \text{ dm}^3 = 0,025 \text{ mol HCl}$$
$$n_{\text{HCl}(\text{pH}=2)} = 0,01 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,25 \text{ dm}^3 = 0,0025 \text{ mol HCl}$$

2 pkt.

$$\Delta n_{\text{HCl do neutralizacji}} = 0,0225 \text{ mol}$$

Obliczenie masy MgO

1 pkt.



$$1 \text{ mol MgO} - 2 \text{ mol HCl}$$

$$x - 0,0225 \text{ mol HCl}$$

$$x = 0,01125 \text{ mol MgO}$$

$$m_{\text{MgO}} = 0,01125 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 0,45 \text{ g MgO}$$

Obliczenie objętości zawiesiny

1 pkt.

$$100 \text{ g zawiesiny} - 10 \text{ g MgO}$$

$$m \quad - \quad 0,45 \text{ g MgO}$$

$$m = 4,5 \text{ g}$$

$$m = d \cdot V$$

$$V = m/d = 4,5 \text{ g} / (1,4 \text{ g/cm}^3) = 3,2 \text{ cm}^3 \text{ zawiesiny}$$

Suma punktów: 25 pkt.

Zadanie 5 (20 pkt)

Krystaliczne monosacharydy występują praktycznie wyłącznie w postaci form pierścieniowych. Formy otwartołańcuchowe można spotkać jedynie w roztworze wodnym, a ich termodynamiczna stabilność jest znacznie mniejsza od form cyklicznych. Struktury pierścieniowe są konsekwencją utworzenia wewnątrzcząsteczkowego hemiacetalu lub hemiketalu. Podczas rozpuszczania istnieje możliwość otwarcia pierścienia i ponownego jego zamknięcia z utworzeniem takiego samego bądź przeciwnego anomeru. Prawie wszystkie monosacharydy są optycznie czynne. W roztworach wodnych cukry proste stosunkowo łatwo można zredukować jak i utlenić. Rodzaj produktów utleniania zależy od czynnika utleniającego i warunków prowadzenia procesu. Utlenianie D-glukozy mocnymi utleniaczami (np. stęż. HNO_3 , czy tlenowymi kwasami chloru) prowadzi do powstania kwasu D-glukocukrowego. W obecności bakterii (z rodzaju *clostridium*) glukoza ulega fermentacji masłowej, której produktami są: kwas masłowy, dwutlenek węgla i wodór.

a) Narysuj /zgodnie z projekcją Fischera/:

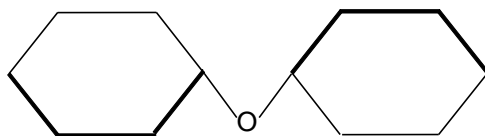
- łańcuchowy wzór D-glukozy,
- wzór jednego diastereoizomeru D-glukozy,
- wzory epimerów D-glukozy.

b) Ustal liczbę:

- asymetrycznych atomów węgla w cząsteczce D-glukozy,
- wszystkich możliwych izomerów D-aldohexoz.

c) Wykorzystując wzory Fischera zapisz schemat reakcji obrazującej redukcję D-fruktozy w obecności NaBH_4 . Podaj nazwy powstających produktów organicznych.

d) Trehaloza jest α ,D-glukopiranozylo-(1,1)- α ,D-glukopiranozą. Uzupełnij poniższy szablon aby powstał wzór Hawortha (wzór taflowy) tego związku oraz ustal, czy dwucukier ten posiada własności redukujące.



- e) Rozpuszczono w wodzie o temperaturze 20⁰C krystaliczną α ,D-glukopiranozę. Początkowo skręcalność właściwa roztworu wynosiła 112,2⁰. W miarę upływu czasu wartość ta malała, by po upływie 1,5 godziny ustabilizować się na poziomie 52,7⁰. Zakładając, że w stanie równowagi mieszanina zawierała jedynie α ,D-glukopiranozę (36,3%) i β ,D-glukopiranozę oblicz skręcalność właściwą β ,D-glukopiranozy.
- f) Wartości standardowych entalpii wynoszą:

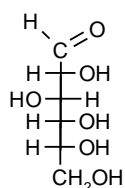
$$\Delta H_{\text{tw.H}_2\text{O}_{(c)}}^{\circ} = -285,8 \text{ [kJ/mol]}, \quad \Delta H_{\text{tw.C}_3\text{H}_7\text{COOH}_{(c)}}^{\circ} = -533,8 \text{ [kJ/mol]},$$

$$\Delta H_{\text{tw.CO}_2_{(g)}}^{\circ} = -393,5 \text{ [kJ/mol]}, \quad \Delta H_{\text{spal.C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(s)}}^{\circ} = -2802,7 \text{ [kJ/mol]}$$

Oblicz standardową entalpię fermentacji masłowej oraz standardową zmianę energii wewnętrznej tej reakcji.

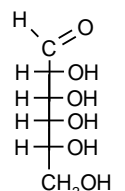
Przykładowe rozwiązanie:

ad.a)



D-glukoza

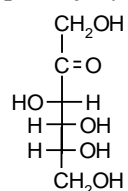
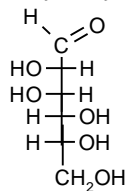
1 pkt.



diastereoizomer D-glukozy

1 pkt.

lub dowolny inny wzór spełniający definicję diastereoizomeru



epimery D-glukozy

2 pkt.

ad.b)

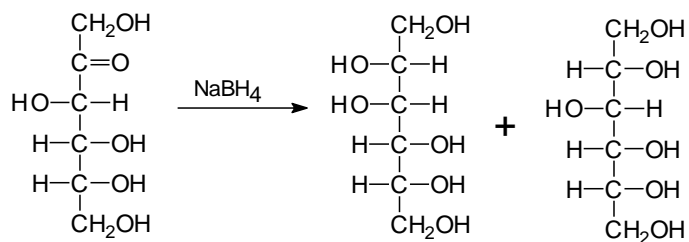
Liczba asymetrycznych atomów węgla w cząsteczce D-glukozy – 4

1 pkt.

Liczba wszystkich możliwych izomerów D-aldohexoz – 8

1 pkt.

ad.c)

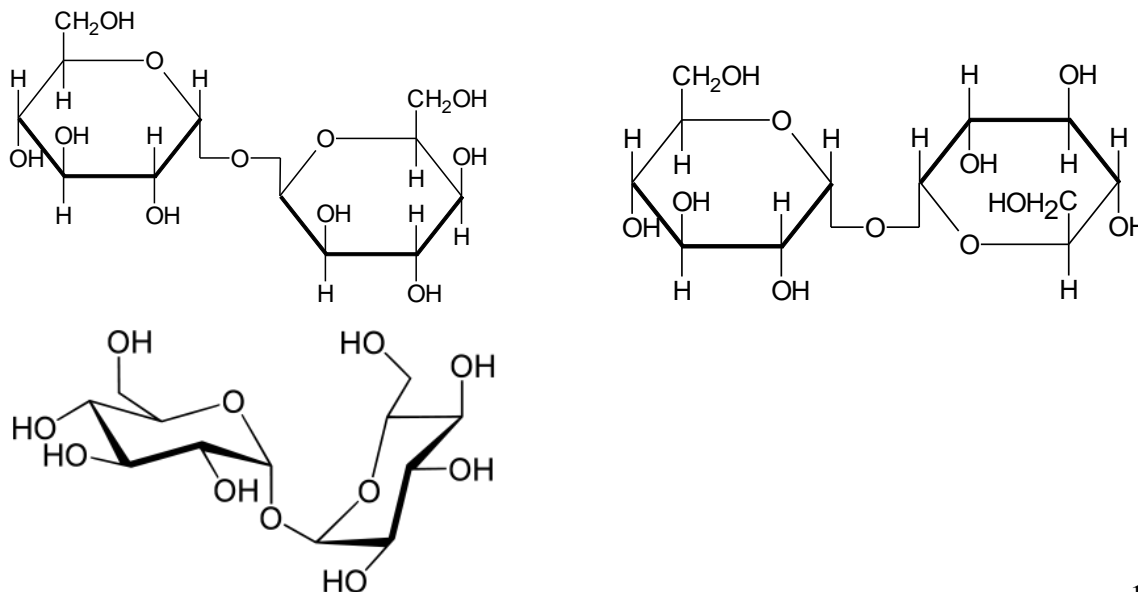


Nazwy produktów: D-mannitol (D-mannit), D-sorbitol (D-sorbit, D-glucitol)

1 pkt.
2x0,5 pkt. =1 pkt.

W zapisie wzorów uznajemy wzory kreskowe Fischera

ad.d) Wzór: np.



1 pkt.

Trehaloza **nie ma** własności redukcyjnych

1 pkt.

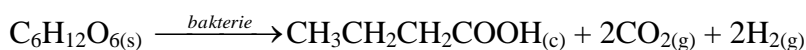
ad.e)

$$\begin{aligned}
 [\alpha]_{D-srednie}^{20} &= \frac{[\alpha]_{D-\alpha, D-glukozy}^{20} \cdot n\% + [\alpha]_{D-\beta, D-glukozy}^{20} \cdot (100-n)\%}{100\%} \\
 52,7^{\circ} &= \frac{112,2^{\circ} \cdot 36,3\% + [\alpha]_{D-\beta, D-glukozy}^{20} \cdot (100-36,3)\%}{100\%} \\
 [\alpha]_{D-\beta, D-glukozy}^{20} &= 18,8^{\circ}
 \end{aligned}$$

3 pkt.

ad.f)

Równanie reakcji fermentacji masłowej:

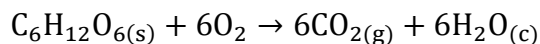


1 pkt.

Obliczenie standardowej entalpii fermentacji masłowej:

3 pkt.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\text{tw. C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{c})} + 2 \cdot \Delta H_{\text{tw. CO}_2(\text{g})} - \Delta H_{\text{tw. C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})}$$



$$\Delta H_{\text{spC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6\Delta H_{\text{tw.CO}_2(\text{g})} + 6\Delta H_{\text{tw.H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta H_{\text{tw.C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})}$$

$$\Delta H_{\text{tw.C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})} = 6\Delta H_{\text{twCO}_2(\text{g})} + 6\Delta H_{\text{tw.H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta H_{\text{sp.C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{tw.C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{l})}^0 - 4 \cdot \Delta H_{\text{tw.CO}_2(\text{g})}^0 + \Delta H_{\text{spal.C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})}^0 - 6 \cdot \Delta H_{\text{tw.H}_2\text{O}(\text{l})}^0$$

$$\Delta H^0 = -533,8 \text{ kJ/mol} - 4(-393,5 \text{ kJ/mol}) + (-2802,7 \text{ kJ/mol}) - 6(-285,8 \text{ kJ/mol}) = -47,7 \text{ kJ/mol}$$

Obliczenie standardowej zmiany energii wewnętrznej.

Ze względu na fakt, że objętość reagentów gazowych jest znacząco większa od objętości reagentów w stanie stałym i ciekłym można przyjąć, że jedynie te pierwsze mają wpływ na wartość pracy objętościowej.

Przyjmując doskonałość gazów korzystamy z równania Clapeyrona:

$$pV = nRT$$

$$V_{\text{prod.}} = \frac{RT}{p} \sum_{\text{prod.}} n_g, \quad V_{\text{sub.}} = \frac{RT}{p} \sum_{\text{sub.}} n_g$$

$$V_{\text{prod.}} - V_{\text{sub.}} = \frac{RT}{p} (\sum_{\text{prod.}} n_g - \sum_{\text{sub.}} n_g) = \frac{RT}{p} \Delta n_g$$

$$\Delta n_g = 2 + 2 - 0 = 4$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + p(V_{\text{prod.}} - V_{\text{sub.}})$$

$$\Delta U = \Delta H - p \frac{RT}{p} \Delta n_g = \Delta H - RT \Delta n_g$$

$$\Delta U = -47,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298\text{K} \cdot 4 = -57,61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3 pkt.

Suma punktów: 20 pkt.

Masa molowa (g/mol): H – 1; C – 12; N – 14; O – 16; Na – 23; Mg – 24; Cl – 35,5; K – 39; Cd – 112,4; Ag – 107,9; Hg – 200,6; I – 127.