

Zadanie 1. Nieorganiczne związki fosforu (10 pkt)

W pewnym dwupierwiastkowym związku fosforu o wzorze P_xZ_y stosunek masowy fosforu do pierwiastka Z jest równy 15,5 zaś stosunek molowy wyrażony najmniejszymi liczbami całkowitymi to 1 : 2.

a) Ustal wzór rzeczywisty związku P_xZ_y oraz zaproponuj jego wzór strukturalny kreskowy uwzględniając niewiążące pary elektronowe.

Działając gorącym wodnym roztworem wodorotlenku sodu na biały fosfor otrzymujemy fosforowodór oraz sól kwasu fosfinowego o wzorze NaH_2PO_2 , w której fosfor występuje na I stopniu utlenienia.

b) Zapisz równania połówkowe (w formie jonowo-elektronowej) procesów utleniania i redukcji zachodzących podczas tego procesu uwzględniając środowisko w jakim ona zachodzi. Zapisz całkowite równanie reakcji w postaci cząsteczkowej.

Kwas fosfonowy, kwas fosforawy (nazwa Stocka: kwas ortofosforowy(III)), o wzorze sumarycznym H_3PO_3 otrzymuje się w reakcji hydrolizy heksatlenku tetrafosforu lub trichloru fosforu. W przypadku drugiej możliwości dodatkowym produktem reakcji jest chlorowodór.

c) Zapisz równania obu reakcji hydrolizy, które prowadzą do otrzymania kwasu fosfonowego.

Kwas fosfonowy występuje w dwóch formach tautomerycznych z których formą trwalszą (>99%) jest forma fosfonowa o wzorze H_2HPO_3 , w której występują dwa kwasowe atomy wodoru zaś na atomie fosforu nie ma spełnionej reguły oktetu.

d) Zaproponuj budowę cząsteczki trwalszej formy kwasu fosfonowego, pisząc jej wzór elektronowy kreskowy z uwzględnieniem niewiążących par elektronowych. Określ liczbę wiązań typu σ i typu π oraz niewiążących par elektronowych w tej cząsteczce.

Zadanie 2. Mieszanina magnezowa (10 pkt)

Mieszanina magnezowa - roztwór składający się z chlorku magnezu, wody amoniakalnej i chlorku amonu (salmiak). W klasycznej analizie jakościowej służy ona do wykrywania jonów ortofosforanowych(V). Aby przygotować mieszaninę magnezową należy do 600 cm^3 wody destylowanej dodaje się 55 g sześciowodnego chlorku magnezu, 70 g chlorku amonu i 100 cm^3 wodnego roztworu amoniaku o stężeniu 25% i gęstości $0,91\text{ g/cm}^3$. Roztwór dopełnia się do objętości 1 dm^3 , pozostawia na parę dni i sączy. W tych warunkach osad wodorotlenku magnezu nie wytrąca się.

a) Oblicz stężenia molowe poszczególnych związków wchodzących w skład roztworu mieszaniny magnezowej. Wyniki końcowe podaj z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Roztwór buforowy to roztwór, którego pH prawie się nie zmienia po dodaniu niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad. Roztwór buforowy zawiera słaby kwas i sól tego kwasu z mocną zasadą, słabą zasadą i sól tej zasady z mocnym kwasem lub dwie sole pochodzące od słabego wieloprotonowego kwasu. Można przyjąć, że stężenie równowagowe słabego elektrolitu jest równe jego stężeniu początkowemu.

b) Przeanalizuj skład mieszaniny magnezowej i zapisz wzory dwóch substancji, których obecność w mieszaninie tworzy układ buforujący. Zapisz następnie, w formie jonowej skróconej, równania reakcji zachodzące po dodaniu do roztworu buforowego mocnego kwasu (H_3O^+) oraz mocnej zasady (OH^-).



Wartość pH roztworu buforowego można obliczyć ze wzoru Hendersona-Hasselbalcha, który ma postać

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_z}{C_k}$$

gdzie:

C_z - stężenie molowe zasady Brönsteda w roztworze buforowym

C_k - stężenie molowe kwasu Brönsteda w roztworze buforowym

Dodatkowo między sprzężoną parą kwas - zasada w roztworze zachodzi zależność:

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{pK}_b = -\log K_b$$

gdzie:

K_a - stała dysocjacji kwasu Brönsteda,

K_b - stała dysocjacji zasady Brönsteda

c) Oblicz wartość pH roztworu mieszaniny magnezowej, wiedząc, że $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Pojemność buforową roztworu buforowego definiuje się ilość moli dodanego mocnego kwasu lub zasady Δn (w praktyce podaje się dla 1 dm³ buforu, czyli $\Delta n/V$) powodującą daną zmianę pH buforu - ΔpH . Można to zapisać wzorem

$$\beta = \left| \frac{dn}{d\text{pH}} \right| \approx \left| \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}} \right|$$

d) Oblicz wartość pH roztworu buforowego po dodaniu $\Delta n = 0,1$ mola mocnego jednoprotonowego kwasu do 0,5 dm³ roztworu buforowego, a następnie oblicz wartość pojemności buforowej roztworu.

Bufor węglanowy to roztwór zawierający dwie sole, najczęściej sodowe, pochodzące od kwasu węglowego. Przygotowano 1 dm³ tego roztworu zawierającego po 0,025 mola każdej z soli. pH tak przygotowanego roztworu jest równe 10.

e) Dokonaj odpowiednich obliczeń i ustal, czy dodając do tak przygotowanego roztworu buforowego roztwór zawierający jony magnezowe wytrąceniu ulegnie osad węglanu magnezu czy wodorotlenku magnezu. Zapisz odpowiedź.

$$K_{s \text{ MgCO}_3} = 6,82 \cdot 10^{-6} \text{ oraz } K_{s \text{ Mg(OH)}_2} = 5,61 \cdot 10^{-12}$$

Zadanie 3. Fosfoglicerydy (10 pkt)

Lecytyny (fosfatydylocholiny, E322) to grupa organicznych związków chemicznych zaliczanych do fosfolipidów, w których reszta fosforanowa zestryfikowana jest choliną. Cholina występuje najczęściej w postaci soli chlorkowej (chlorek 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy). W organizmie człowieka lecytyna jest obecna w każdej komórce ciała, zwłaszcza jako składnik błon komórkowych. Lecytyny po raz pierwszy wyekstrahowano z żółtek jaj kurzych. Ponadto jej obecność potwierdzono w rzepaku, słoneczniku, ziarnach soi i zwierzętach morskich (głównie rybach).

a) Zapisz wzór półstrukturalny lecytyny, wiedząc, że w wyniku całkowitej hydrolizy z użyciem kwasu chlorowodorowego otrzymano podane związki o takiej samej liczbie moli w mieszaninie poreakcyjnej:



glicerol, kwas stearynowy, kwas oleinowy, kwas ortofosforowy(V) oraz cholinę. Zwróć uwagę, że cząsteczka lecytyny występuje w postaci jonu obojnaczego.

b) Przeanalizuj jakościowo i ilościowo skład hydrolizatu a następnie odpowiedz, czy cząsteczka zhydrolizowanej lecytyny może występować w postaci stereoizomerów. Odpowiedź uzasadnij wskazując na rysunku w p. a) ten element budowy cząsteczki, który o tym decyduje.

Prekursorem do otrzymania choliny a następnie acetylocholiną jest dimetyloaminoetanol, który to otrzymuje się z aminoetanolu. Synteza aminoetanolu przebiega w wyniku reakcji tlenku etylenu (cykliczny eter) i amoniaku w stosunku molowym 1:1.

c) Zapisz równanie reakcji syntezy aminoetanolu opisaną powyżej metodą stosując wzory grupowe związków organicznych, a następnie oblicz objętość gazowego amoniaku odmierzoną w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 960 hPa potrzebną do otrzymania 460 kg produktu z wydajnością 82%.

d) Zaproponuj trój etapowy schemat przemian, pisząc warunki zachodzenia reakcji, które pozwolą otrzymać acetylocholinę z aminoetanolu. W schemacie zapisz wzory grupowe związków organicznych. Załóż, że wyczerpujące alkilowanie aminy do związku o budowie jonowej zachodzi w jednym etapie.

Prawo podziału Nernsta określa sposób, w jaki dowolna substancja rozpuszczona ulega podziałowi pomiędzy dwa niemieszające się rozpuszczalniki tak, że wstanie równowagi stosunek stężeń substancji w tych dwóch rozpuszczalnikach jest stały w danej temperaturze i nie zależy od ogólnego stężenia substancji. Można to zapisać wzorem

$$P_{ow} = \frac{C_o}{C_w}$$

gdzie C_o - stężenie molowe danej substancji w fazie organicznej, natomiast C_w - stężenie danej substancji w fazie wodnej.

Wykazanie nienasyconego charakteru lecytyny przeprowadzono za pomocą oktanolowego roztworu bromu. Brom uzyskano w reakcji wodnego roztworu bromku potasu ze stechiometryczną ilością wody chlorowej. Powstały brom wyekstrahowano z fazy wodnej do fazy organicznej (oktanol).

e) Do reakcji wydzielenia bromu użyto 20,0 cm³ roztworu KBr o stężeniu 0,250 mol/dm³. Objętość roztworu po reakcji z wodą chlorową wynosiła 45,0 cm³. Wydzielony brom ekstrahowano jednokrotnie za pomocą 30,0 cm³ oktanolu. Oblicz masę lecytyny, która przyłączy całą ilość bromu jaki przeszedł do fazy organicznej, wiedząc, że logP = 1,03 a masa molowa lecytyny jest równa 787 g/mol.

f) Powołując się na budowę cząsteczek wody i oktanolu uzasadnij wartość współczynnika podziału bromu pomiędzy te dwa rozpuszczalniki.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut

