

Zadanie 1. Jonowe związki azotu (10 pkt)

O związku X wiadomo, że:

- otrzymuje się go przepuszczając gazowy amoniak nad metalicznym sodem w temperaturze 500-600K,
- jest białą krystaliczną substancją, która łatwo ulega działaniu wody, jednym z produktów hydrolizy związku X jest amoniak,
- stosunek masowy pierwiastków w związku X wynosi 23:14:2.

O związku Y wiadomo, że:

- powstaje w reakcji N_2O ze stopionym związkiem X,
- jest związkiem ulegającym w czasie ogrzewania rozkładowi do dwóch pierwiastków,
- jest solą kwasu umiarkowanie słabego o mocy ($pK_a = 4,6$) podobnej do kwasu octowego,
- anion tego związku ma budowę liniową i w jego skład wchodzi atomy tylko jednego pierwiastka.

a) Zapisz równanie reakcji otrzymywania związku X uwzględniając warunki prowadzenia procesu.

b) Zapisz równanie reakcji otrzymywania związku Y wiedząc, że wszystkie współczynniki w równaniu reakcji mają wartość 1 (jeden).

c) Zaproponuj budowę **anionu** związku Y, pisząc jego wzór elektronowy kreskowy wiedząc, że jest on izoelektronowy z cząsteczką tlenku węgla(IV). Określ typ hybrydyzacji orbitali walencyjnych każdego z atomów wchodzących w skład budowy tego anionu.

Azotan(V) ołowiu(II) występuje w postaci bezbarwnych kryształów lub białego proszku. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie (55,7g/100g wody w 20°C, 126,9g/100g wody w 100°C) a jego roztwór ma odczyn kwasowy.

d) W 200g wody o temperaturze wrzenia rozpuszczono całkowicie 260g zanieczyszczonego azotanu(V) ołowiu(II), otrzymując roztwór nasycony tej soli. Następnie roztwór ochłodzono powoli do temperatury 20°C uzyskując w ten sposób bezbarwne kryształy, które nie zawierały zanieczyszczeń. Oblicz wydajność procesu krystalizacji, oraz stopień czystości zanieczyszczonego azotanu(V) ołowiu(II).

e) Zapisz równanie reakcji wyjaśniającej kwasowy odczyn roztworu azotanu(V) ołowiu(II) wiedząc, że w roztworze wodnym występuje jon tetraakwaołowiu(II). Określ, jaką rolę w tej reakcji pełni, według teorii kwasów i zasad Brönsteda, jon tetraakwaołowiu(II).

Związek jonowy Z rozpuszcza się w wodzie w ilości 0,023g/100g w temperaturze 20°C. Powstaje on w reakcji strąceniowej pomiędzy ~ 9% wodnym roztworem azotanu(V) ołowiu(II) a ~3% wodnym roztworem związku Y. Wyjściowe roztwory miesza się w stosunku masowym 1:1.

f) Oblicz masę wytrąconego osadu związku Z, jeżeli zmieszano po 200g wyjściowych roztworów soli. Liczby moli oblicz z dokładnością do trzech cyfr znaczących, natomiast wynik końcowy podaj z dokładnością do 0,001 g. Masy molowe poszczególnych reagentów oblicz z dokładnością do liczb całkowitych.

Zadanie 2. Tlenki azotu (12 pkt)

Jedną z laboratoryjnych metod otrzymywania tlenku azotu(II) jest reakcja pomiędzy rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego(V) i metaliczną miedzią.

a) Napisz w formie jonowej, z uwzględnieniem liczby oddawanych lub pobieranych elektronów (zapis jonowo-elektronowy), równania procesów redukcji i utleniania zachodzących podczas tej przemiany. Dobierz i uzupełnij współczynniki stechiometryczne w schemacie przemiany.

Wydzielony początkowo w reakcji miedzi z kwasem azotowym(V) bezbarwny gaz w zetknięciu z tlenem atmosferycznym przechodzi szybko w brunatny tlenek azotu(IV). Innym sposobem bezpośredniego otrzymywania tlenku azotu(IV) jest termiczny rozkład azotanu(V) ołowiu(II), w którym oprócz tlenu otrzymujemy tlenek metalu i tlenek niemetalu.

b) Zapisz równania reakcji, w formie cząsteczkowej, opisanych powyżej sposobów otrzymywania tlenku azotu(IV).

Tlenek azotu(IV) występuje w postaci mieszaniny brunatnego NO_2 oraz bezbarwnego N_2O_4 . W zależności od temperatury zmienia się skład ilościowy mieszaniny. Wiadomo, że reakcja powstawania dimeru z NO_2 jest reakcją pomiędzy dwoma rodnikami, która to wymaga znikomej energii aktywacji. Podstawowe dane dla reakcji $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ zachodzącej w temperaturze 25°C zebrano poniżej w tabeli.

$\Delta H^\circ [\text{kJ} / \text{mol}_{\text{N}_2\text{O}_4}]$	57
k - stała szybkości reakcji $[\text{s}^{-1}]$	$6,0 \cdot 10^4$
n - rzęd reakcji	1
K_c	0,16

c) Wykonaj wykres przedstawiający diagram energetyczny dla reakcji rozkładu dimeru tlenku azotu(IV). Uwzględnij do jego narysowania odpowiednie dane zawarte w tabeli. Oznacz osie układu współrzędnych.

W temperaturze 373K i pod ciśnieniem atmosferycznym zawartość N_2O_4 wynosi 11% (obj.), w temperaturze 300K dochodzi do 80% (obj.).

d) Określ, jaki wpływ na **intensywność barwy** mieszaniny tlenków NO_2 i N_2O_4 będzie miało:

- ogrzanie mieszaniny (w warunkach izochorycznych),
- wprowadzenie do mieszaniny pewnej porcji azotu (w warunkach izotermiczno-izochorycznych)
- wprowadzenie do mieszaniny pewnej porcji azotu (w warunkach izotermiczno-izobarycznych)

Kinetyka reakcji pierwszego rzędu może być opisana następującymi zależnościami matematycznymi:

$$V = k \cdot [A] \text{ oraz } \ln C = \ln C_0 - kt, \text{ gdzie:}$$

V - szybkość reakcji dla danego stężenia reagentu A ,

k - stała szybkości reakcji,

C_0 - stężenie początkowe reagenta,

C - stężenie reagenta po czasie t .

e) Badano proces rozkładu dimeru tlenku azotu(IV) w temperaturze 25°C . Początkową szybkość reakcji rozkładu dimeru wynosiła $2,4 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykorzystując odpowiednie zależności matematyczne, oblicz:

- stężenie N_2O_4 , jakie ustali się w stanie równowagi,
- czas, po którym połowa początkowej ilości dimeru ulegnie rozpadowi w danej temperaturze.

Poszczególne wartości (czasu oraz stężenia) podaj z dokładnością do dwóch cyfr znaczących. Oceń, czy w przeprowadzonym eksperymencie, wartość obliczonego czasu połowicznego rozpadu dimeru ma sens fizyczny. Odpowiedź uzasadnij.

N_2O_4 w stanie ciekłym ulega słabej autojonizacji (analogia do wody), prowadzącej do utworzenia między innymi jonu nitrozylowego (NO^+), który w świetle definicji Lewisa stanowi kwas. Drugi z jonów powstających w tej reakcji stanowi zasadę Lewisa.

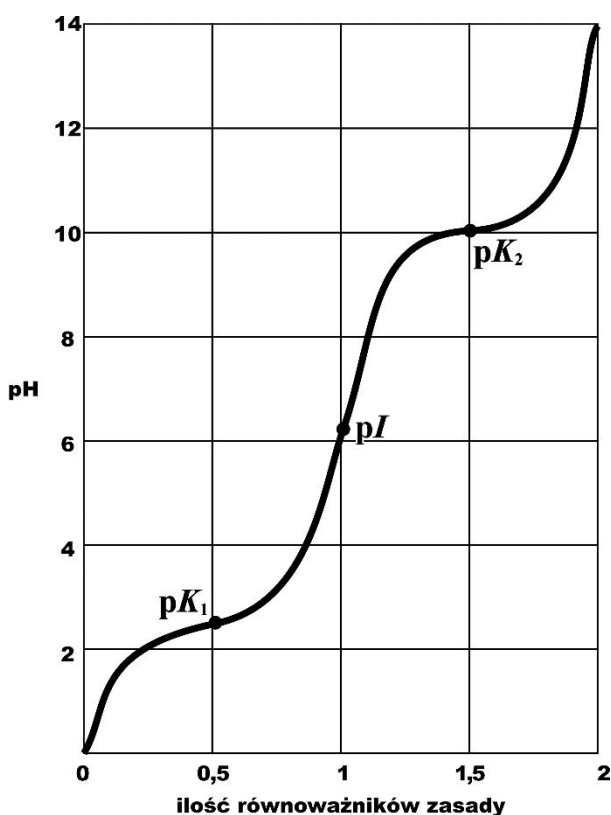
f) Zapisz równanie reakcji ilustrujące:

- proces autojonizacji ciekłego N_2O_4 ,
- proces zobojętniania zachodzący pomiędzy chlorkiem nitrozyłu a azotanem(V) srebra(I).

Zadanie 3. Kwas glutaminowy (8 pkt)

Od setek lat kuchnia dalekowschodnia wykorzystywała jako składnik potraw wodorost listownicę japońską, znany jako kombu. W 1908 roku japoński uczonej prof. Kikunae Ikeda wyizolował z listownicy związek chemiczny nadający jej niepowtarzalny smak - kwas glutaminowy. Smak ten nazwano umami. Niedługo po odkryciu rozpoczął produkcję przyprawy, będącej oczyszczonym glutaminianem sodu, która znana jest na wschodzie jako Aji-no-moto.

W przypadku aminokwasów z jedną grupą kwasową i jedną zasadową mamy do czynienia z równowagą trzech form jonowych:



Wartości pK_1 , pK_2 i pI można wyznaczyć np. z krzywych miareczkowania, gdzie wartościom tym odpowiada pH w kolejnych punktach przegięcia krzywej. Dla kwasu 2-aminopentanodiowego (glutaminowego) znaleziono tą metodą następujące wartości:

$$pK_1(\alpha-COOH)=2,16 \quad pK_2(\gamma-COOH)=4,32 \\ pK_3(\alpha-NH_3^+)=9,67 \quad pI=3,24$$

a) Przeanalizuj przykładowy wykres dla kwasu monoaminomonokarboksylowego, a następnie wykonaj wykres zależności pH w funkcji ilości równoważników zasady dla kwasu glutaminowego.

b) Zapisz wzór kwasu glutaminowego za pomocą wzoru projekcyjnego Fischera tak, aby cząsteczka tego aminokwasu należała do szeregu L.

Kwasy karboksylowe można otrzymać na drodze dwóch następujących po sobie przemian chemicznych. Reakcja halogenopochodnej alkanu prowadzi do utworzenia nitrylu $R-X + KCN \longrightarrow R-CN + KX$, który to poddany hydrolizie kwasowej daje kwas karboksylowy $R-CN \xrightarrow{H_2O, H^+} R-COOH$ oraz sól amonową jako produkt nieorganiczny.

c) Zaplanuj syntezę kwasu pentanodiowego opisaną powyżej metodą wychodząc z odpowiedniej dibromopochodnej alkanu oraz mając do dyspozycji cyjanek potasu oraz kwas chlorowodorowy. Związki organiczne zapisz za pomocą wzorów grupowych. Określ typ i mechanizm reakcji, w której powstaje nitryl.

Przekształcenie kwasu karboksylowego w α -aminokwas odbywa się w kilku etapach. Kwas poddaje się reakcji z bromem w obecności czerwonego fosforu (jako katalizatora) co prowadzi do powstania α -bromopochodnej, którą następnie poddaje się reakcji z dużym nadmiarem stężonego, wodnego roztworu amoniaku. Na tym etapie powstają dwie sole amonowe. Następnie sól amonową aminokwasu poddaje się reakcji z wodorotlenkiem miedzi(II), dzięki czemu powstaje nierozpuszczalna sól miedziowa aminokwasu, którą przekształca się w wolny aminokwas za pomocą reakcji z gazowym siarkowodorem.

d) Zaplanuj syntezę kwasu glutaminowego, mając do dyspozycji kwas pentanodiowy oraz niezbędne odczynniki nieorganiczne. W równaniach reakcji związki organiczne zapisz za pomocą wzorów grupowych. Zapisz warunki zachodzenia reakcji o ile je podano.

Dipeptydy to organiczne związki chemiczne zbudowane z dwóch reszt aminokwasowych połączonych wiązaniem peptydowym. Alanina, czyli kwas 2-aminopropanowy, to jeden z dwudziestu podstawowych aminokwasów białkowych.

e) Zapisz wzór grupowy dipeptydu Glu-Ala tak, aby był on dipeptydem białkowym.

Sumaryczna punktacja za zadania – 30 pkt.

Czas rozwiązywania zadań – 120 minut