



ETAP III

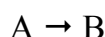
30.03.2019

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Kinetyka – trzeci rząd reakcji

Założmy, że reakcja o ogólnym schemacie:



jest reakcją trzeciego rzędu, tzn. szybkość zużycia substancji A, $v = k \cdot [A]^3$.

Polecenia:

- (5 m.) Wyprowadź wzór na stężenie związku A, zależne od stężenia początkowego $[A]_0$, czasu t oraz stałej szybkości reakcji k dla tej reakcji.
- (5 m.) Wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$, zależny od stężenia początkowego $[A]_0$ oraz stałej szybkości reakcji k tej reakcji.
- (5 m.) Wyprowadź ogólny wzór na czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$ dla reakcji, której rząd jest równy x ($x > 1$). Zależność od x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.
- (5 m.) Rząd reakcji może zostać obliczony poprzez porównanie czasów połowicznej przemiany dla tej samej reakcji, badanych dla dwóch różnych stężeń początkowych. Załóżmy, że stężenie początkowe roztworu pierwszego jest 10 razy większe niż stężenie początkowe roztworu drugiego. Wyprowadź ogólny wzór na stosunek czasów połowicznej przemiany roztworu pierwszego i drugiego $(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2$ w zależności od rzędu reakcji oraz podaj wartości liczbowe tego stosunku dla reakcji rzędu zerowego, pierwszego, drugiego oraz trzeciego. Zależność od x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.

Odkryta pod koniec XIX wieku reakcja utleniania jonów Br^- jonami BrO_3^- w środowisku kwaśnym, której produktem jest Br_2 jest przykładem reakcji o skomplikowanej kinetyce.

- (2 m.) Podaj równanie tej reakcji w zapisie jonowym skróconym oraz reakcje połówkowe.
- (4 m.) Rząd reakcji wyznacza się również niekiedy przez porównanie, dla tej samej reakcji, czasu połowicznej przemiany $t_{1/2}$ oraz czasu, po którym przereagowało 75% substratu ($t_{3/4}$).

Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest zatem wielkością charakterystyczną dla reakcji danego rzędu. Wyprowadź ogólny wzór na ten stosunek ($t_{3/4}/t_{1/2}$) w zależności od rzędu reakcji, dla rzędów reakcji różnych od 1. Zależność od rzędu reakcji x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.

- g. (1m.)** Na podstawie podanych poniżej szybkości początkowych $v_0[\text{Br}^-]_0$ zaniku jonów Br^- zmierzonych dla dwóch różnych (**1** i **2**) stężeń początkowych $[\text{Br}^-]_0$, $[\text{BrO}_3^-]_0$ oraz $[\text{H}^+]_0$ określ rząd tej reakcji.

	1	2
$[\text{Br}^-]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,002	0,006
$[\text{BrO}_3^-]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,005	0,015
$[\text{H}^+]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,05	0,15
$v_0[\text{Br}^-]_0$ (mol Br ⁻ ·dm ⁻³ ·s ⁻¹)	0,35	28,35

ZADANIE 2

Tlen i jego aniony

Metaliczny cez poddano reakcji z nadmiarem czystego, gazowego ditlenu, w wyniku której otrzymano pomarańczową, krystaliczną, paramagnetyczną substancję **A** jako jedyny produkt reakcji. Związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym, a jego struktura krystaliczna odpowiada zdeformowanej strukturze chlorku sodu, w której kationy sodu zastąpione są przez kationy cezu, a aniony chlorkowe przez odpowiednie aniony ułożone wzdłuż osi krystalograficznej *Z*. Reakcja związku **A** z dwutlenkiem węgla jest analogiczna do reakcji stosowanych do oczyszczania powietrza w łodziach podwodnych i polega na dysproporcjonacji *redox* anionów obecnych w tej substancji, wywołanej przez kwasowe właściwości CO_2 .

Związek **A** umieszczono w przepływie mieszaniny ozonu i tlenu o zawartości 4%_{obj} ozonu i ściśle kontrolowano temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Zaszła reakcja, której towarzyszył przyrost masy o 9,70%. Ekstrakcja powstającego produktu za pomocą ciekłego amoniaku i rekrytalizacja pozwoliły na otrzymanie czystej substancji jonowej **B** w postaci grubokrystalicznego osadu. Struktura krystaliczna związku **B** wywodzi się ze zdeformowanej struktury typu chlorku cezu, w której aniony chlorkowe zastąpione są przez aniony o właściwościach paramagnetycznych. W wyniku umieszczenia substancji **B** w wodzie zachodzą dwie reakcje. W reakcji głównej, obok dobrze rozpuszczalnego w wodzie produktu, wydziela się jeszcze ditlen. W reakcji pobocznej powstaje dodatkowo substancja, której 3% roztwór stosowany jest do dezynfekcji ran.

Próbkę związku **A** ogrzano do temperatury 290 °C w próżni i wygrzewano przez 8 h. Otrzymany produkt sproszkowano i ponownie ogrzano do 290 °C w atmosferze próżniowej. Procedurę tę powtórzono jeszcze dwukrotnie i ostatecznie otrzymano czarny proszek czystego związku **C** ze 100% wydajnością. Ubytek masy towarzyszący tej reakcji wynosi 4,85%. Substancja **C** krystalizuje

w układzie regularnym. W wyniku jej ochładzania poniżej temperatury $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ następuje przemiana fazowa, w wyniku której następuje porządkowanie jonów oraz ładunku elektrycznego i obniżenie symetrii sieci krystalicznej do układu tetragonalnego. Przemianie tej towarzyszą zmiany właściwości fizycznych, które pozwalają stwierdzić, że jest ona analogiczna do tzw. przemiany fazowej Verweya zaobserwowanej po raz pierwszy w przypadku magnetytu (Fe_3O_4).

Polecenia:

- a.** (4 m.) Zapisz wzór sumaryczny związku **A** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.
- b.** (2 m.) Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionu wchodzącego w skład związku **A**.
- c.** (4 m.) Zapisz równanie reakcji chemicznej związku **A** z dwutlenkiem węgla w formie cząsteczkowej. Zapisz również równania reakcji połówkowych *redox*.
- d.** (2 m.) Naskicuj wielościan koordynacyjny kationów cezu w związku **A**. Zaznacz na tym rysunku również aniony, uwzględniając ich strukturę.
- e.** (4 m.) Zapisz wzór sumaryczny związku **B** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.
- f.** (6 m.) Zapisz równania głównej i pobocznej reakcji chemicznej związku **B** z wodą w formie cząsteczkowej. Zapisz również równania reakcji połówkowych *redox* dla reakcji głównej.
- g.** (2 m.) Napisz, jakie jony wchodzi w skład magnetytu (Fe_3O_4).
- h.** (6 m.) Zapisz wzór sumaryczny związku **C** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.

Uwaga:

Przy zapisywaniu wzorów elektronowych Lewisa pamiętaj o uwzględnianiu wszystkich istotnych struktur rezonansowych (wzorów mezoemerycznych).

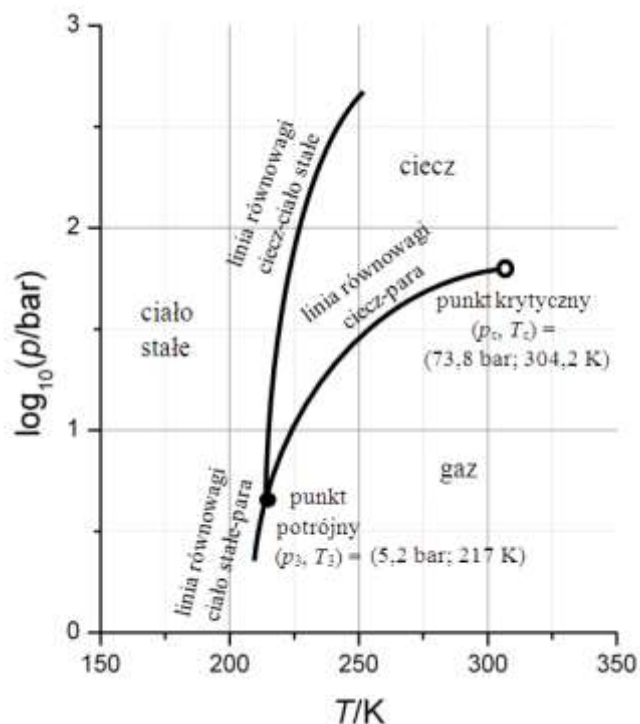
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; C – 12,00; O – 16,00; Fe – 55,85; Cs – 132,91.

ZADANIE 3

Diagramy fazowe

Diagram fazowy opisuje, w jakich fazach znajduje się dana substancja, w zależności od parametrów charakteryzujących jej stan. Rozważmy diagram fazowy dwutlenku węgla, tj. wykres opisujący stan skupienia CO_2 w zależności od ciśnienia p i temperatury T (rys. 1). W niskich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem CO_2 jest ciałem stałym, podczas gdy w wysokich temperaturach i pod niskim ciśnieniem jest gazem. Trzy fazy (tj. gazowa, ciekła i stała) współistnieją w równowadze w punkcie potrójnym. Dla ciśnień i temperatur odpowiadających linii pomiędzy obszarami fazy gazowej i ciekłej obie te fazy występują równocześnie w równowadze (podobnie jest dla pozostałych linii dzielących obszary). Granica między fazą ciekłą i gazową znika w punkcie krytycznym.



Rys. 1 Diagram fazowy CO_2 . 1 bar = 10^5 Pa.

Jeżeli nie jest znane bezpośrednio wyrażenie opisujące linię równowagi międzyfazowej, to nachylenie jej stycznej w dowolnie wybranym punkcie (p^*, T^*) można obliczyć z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T^* \Delta v} \quad (1)$$

gdzie ΔH oznacza entalpię przemiany fazowej w temperaturze T^* , Δv zmianę objętości molowej (objętości jednego mola) substancji na skutek przemiany fazowej. Zauważamy, że znak ilorazu $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ może być zarówno dodatni jak i ujemny. Dla większości substancji $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$. Wyjątkami są woda i hel (^3He).

Polecenia:

- a. (2 m.) Wykorzystując diagram fazowy CO_2 wyjaśnij dlaczego zestalony dwutlenek węgla („suchy lód”) sublimuje (tj. nie obserwujemy fazy ciekłej) w typowych warunkach laboratoryjnych ($p = 1$ bar, $T = 25^\circ\text{C}$).
- b. (10 m.) Na podstawie danych zawartych w Tabeli 1 naszkicuj diagram fazowy wody dla obszaru, w którym występują para, ciecz oraz trzy odmiany polimorficzne lodu: lód I, III i V. Podpisz obszary odpowiadające poszczególnym fazom, wszystkie linie równowagi międzyfazowej,

punkty potrójne i punkt krytyczny ($p_c = 220,64$ bar, $\log_{10}(p_c/\text{bar}) = 2,34$, $T_c = 647,096$ K). Zaznacz te odcinki linii równowagi ciecz-ciało stałe dla których $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$ (za pomocą linii przerywanej ---) oraz $\frac{\Delta p}{\Delta T} < 0$ (za pomocą krzyżyków +++).

Tabela 1. Punkty potrójne wody.

punkt potrójny	p_3 / bar	$\log_{10}(p_3/\text{bar})$	T_3 / K
ciecz-para-lód I	$6,117 \cdot 10^{-3}$	-2,21	273,160
ciecz-lód I-lód III	2099	3,32	251,165
ciecz-lód III-lód V	3501	3,54	256,164

- c. (3 m.) Przyjmując, że entalpia topnienia lodu wynosi 6,01 kJ/mol, gęstość ciekłej wody i lodu w temperaturze $T=0$ °C wynoszą, odpowiednio 1,000 g/cm³ oraz 0,917 g/cm³, oblicz nachylenie linii równowagi ciecz-ciało stałe wody pod ciśnieniem $p = 1$ bar. Wynik podaj z dokładnością do 1 bar/K.

Oblicz czy ciśnienie wywierane przez Chevroleta Camaro (masa 1,5 tony), który został umieszczony na naparstku (powierzchnia 1 cm²) jest wystarczające, żeby stopić lód w temperaturze -5 °C? Przyjmij, że przyspieszenie ziemskie wynosi $g = 9,81$ m/s².

- d. (6 m.) Pod wpływem ogrzewania ³He w temperaturze $T=0,1$ K oraz pod ciśnieniem $p = 30$ bar ($\log_{10}(p/\text{bar}) = 1,48$) ulega bardzo nietypowej przemianie z cieczy w ciało stałe. Dalsze ogrzewanie zestalonego ³He prowadzi do powstania cieczy (proces zachodzi w zakresie temperatur poniżej 1 K). Punkt krytyczny ³He to $(p_c, T_c) = (2 \text{ bar}, 3,4 \text{ K})$; ($\log_{10}(p_c/\text{bar}), \log_{10}(T_c/\text{K})$) = (0,30, 0,53). Pod ciśnieniem 1 bar ³He wrze w temperaturze 3,2 K ($\log_{10}(T_w/\text{K})=0,51$).

Na podstawie podanych informacji narysuj diagram fazowy helu-3 w zakresie temperatur od 0,1 K do temperatury pokojowej. Podpisz obszary odpowiadające poszczególnym fazom, wszystkie linie równowagi międzyfazowej, punkt krytyczny. Zaznacz za pomocą krzyżyków +++ ten odcinek linii równowagi ciecz-ciało stałe, dla którego ogrzewanie prowadzi do zestalenia ciała stałego.

ZADANIE 4

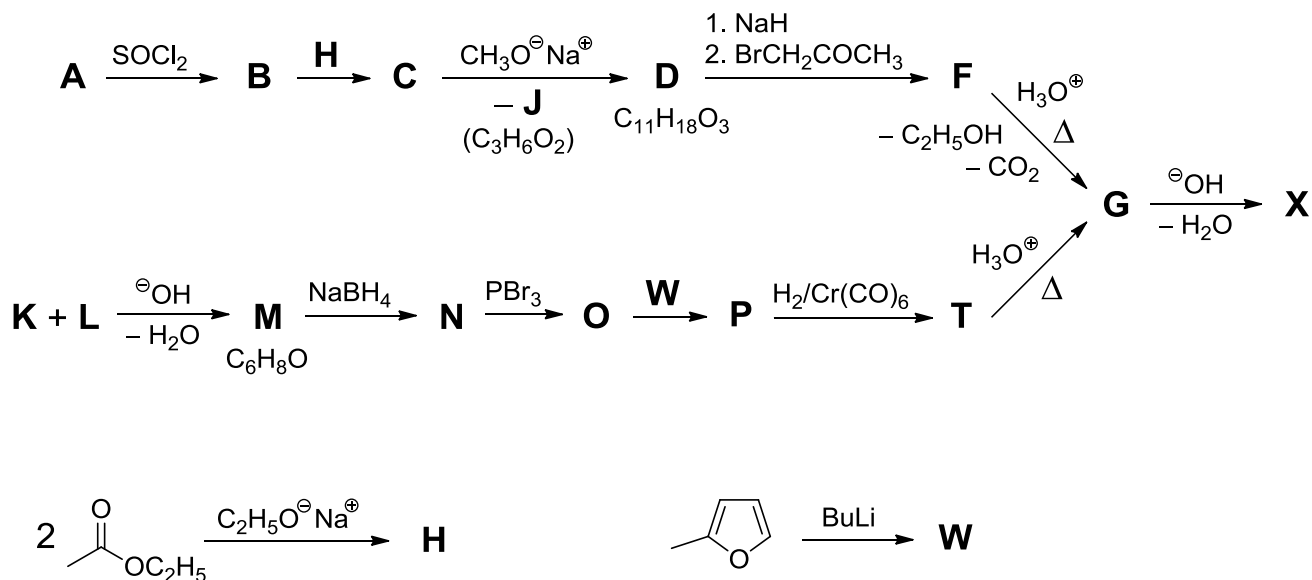
Synteza naturalnego środka zapachowego

Związek **X** należy do grupy hormonów roślinnych, a ze względu na swój piękny zapach jest cennym surowcem w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym. Pozyskiwanie tego związku z surowców naturalnych jest kosztowne i pracochłonne, dlatego opracowano wiele metod jego otrzymywania na drodze syntezy organicznej. Poniżej przedstawiono dwie wybrane metody otrzymywania związku **X**.

Metoda 1. Substratem w tej syntezie jest związek **A** o masie cząsteczkowej mniejszej niż 140 g·mol⁻¹ zawierający węgiel, wodór i tlen. Związek **A** poddano reakcji z chlorkiem tionylu, a z uzyskanego w ten sposób związku **B**, w reakcji ze związkiem **H** (produktem kondensacji octanu etylu w obecności

etanolanu sodu) w środowisku zasadowym otrzymano związek **C**. W wyniku reakcji związku **C** z metanolanem sodu powstał związek **D** o wzorze sumarycznym $C_{11}H_{18}O_3$ oraz związek **J** o wzorze sumarycznym $C_3H_6O_2$. Następnie ze związku **D**, w dwuetapowym procesie, najpierw działając równomolową ilością NaH, a następnie bromoacetone, otrzymano związek **F**. Po hydrolizie i dekarboksylacji związku **F** uzyskano związek **G**, który w środowisku zasadowym przekształcił się w związek **X**.

Metoda 2. Dwa związki **K** i **L**, zawierające grupę karbonylową, poddano reakcji w środowisku zasadowym i uzyskano produkt **M** o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, wzorze sumarycznym C_6H_8O i konfiguracji *E,E*. Po reakcji związku **M** z $NaBH_4$ otrzymano związek **N**, z którego, w wyniku działania PBr_3 powstał związek **O**. Następnie związek **O** poddano reakcji ze związkiem **W** (produktem reakcji 2-metylofuranu z butylolitem), a z uzyskanego związku **P**, w wyniku selektywnego, katalitycznego uwodornienia wobec $Cr(CO)_6$ powstał związek **T**. W reakcji tej zużyto równomolową ilość H_2 . Związek **T** ogrzewany z wodą w środowisku kwaśnym przekształcił się w związek **G**, z którego następnie w środowisku zasadowym powstał związek **X**.



Potrzebne informacje:

- W wyniku ozonolizy związku **A** prowadzonej w warunkach utleniających powstają dwa związki **A1** i **A2**, przy czym masa cząsteczkowa każdego z nich jest większa od $65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W widmach ^{13}C NMR związków **A1** i **A2** są widoczne, odpowiednio, trzy i dwa sygnały. Związki **A**, **A1** i **A2** reagują z wodnym roztworem $NaHCO_3$. W reakcji **A** z równomolową ilością Br_2 powstaje mieszanina enancjomerów *RR* i *SS*.
- Związek **X** jest achiralny.
- W reakcji związków (2*E*, 4*E*)-2,4-heksadien-1-olu oraz 3-heksyn-1-olu z równomolową ilością wodoru wobec katalizatorów odpowiednio $Cr(CO)_6$ oraz $Pd-BaSO_4$ (katalizator Lindlara) powstaje ten sam produkt.

Dane dotyczące widm ^{13}C NMR oraz ^1H NMR związków **G** i **X**

Symbol związku	^{13}C NMR liczba sygnałów i zakres występowania (w ppm)	^1H NMR zakres występowania sygnałów i grup sygnałów (w ppm)
G	7 (10-45), 2 (120-140), 2 (200-210)	0,95 (3H, t, CH_3), 1,95-2,50 (6H, m, CH_2), 2,08 (3H, s, CH_3), 2,55 (4H, m, CH_2), 5,10-5,50 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$)
X	6 (10-35), 4 (120-160), 1 (205)	0,98 (3H, t, CH_3), 2,02 (3H, s, CH_3), 2,10-3,00 (8H, m, CH_2), 4,90-5,60 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$)

Polecenia:

- (14 m.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **A1**, **A2**, **H**, **J**, **K**, **L**, **W**.
- (36 m.) Narysuj wzory półstrukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, **G**, **M**, **N**, **O**, **P**, **T** i **X** z uwzględnieniem stereochemii.

Tabela pomocnicza Typowe przesunięcia chemiczne w widmach ^{13}C NMR, δ (ppm):

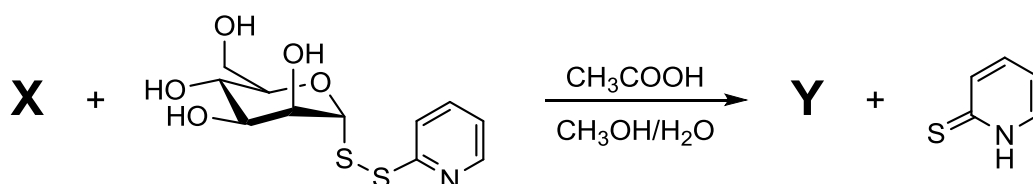
otoczenie atomów węgla	200+	180	160	140	120	100	80	60	40	20
alkan, $\text{CH}-\text{CR}_3$									10-50	
allil, $=\text{C}-\text{CH}$; benzyl $\text{Ph}-\text{CH}-$; α -keton $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$									40-55	
alkin $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$							70-110			
halogenek alkilu $-\text{CH}-\text{X}$								55-80		
eter/alkohol/ester $\text{CH}-\text{O}$							60-80 acetal: 90-100			
nitryl, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$						110-120				
alken $=\text{C}-\text{H}$				120-160						
C-aromatyczny, $\text{Ph}-\text{H}$			115-170							
aldehyd, keton $\text{RC}(=\text{O})-\text{H}$	>200									
kwas karboksylowy RCO_2H i pochodne: chlorki, estry, bezwodniki		165-190								

ZADANIE 5

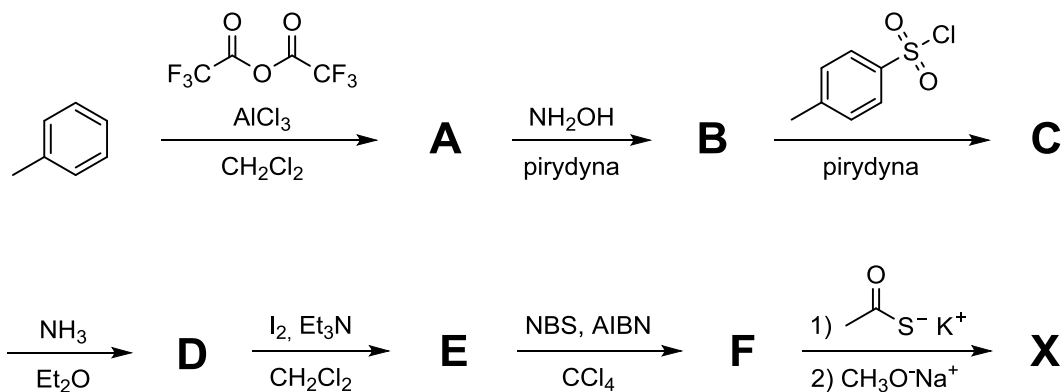
Biosensory

Identyfikacja i oznaczanie stężenia cząsteczek aktywnych biologicznie ma ogromne znaczenie zarówno w badaniach podstawowych, jak i w diagnostyce medycznej. Przykładem narzędzi umożliwiających takie badania są biosensory wykorzystujące zmiany intensywności fluorescencji pod wpływem tworzenia/dysocjacji kompleksu białko-ligand. Selektywne wprowadzenie znaczników fluorescencyjnych do cząsteczki białka w pobliżu jego kieszeni wiążącej jest niezwykle trudne. Możliwe jest jednak wykorzystanie pochodnych naturalnych ligandów jako „nośników” reaktywnych grup chemicznych, takich jak diazyryny. Diazyryny przekształcają się pod wpływem promieniowania UV w karbeny, które następnie mogą ulegać insercji np. do wiązań O-H, znajdujących się w ich bezpośrednim otoczeniu.

Opisane powyżej podejście zastosowano do stworzenia biosensora na sacharydy, wykorzystujący białko wiążące mannozę – konkanawalinę A. Zsyntezowano w tym celu pochodną mannozy **Y**, zawierającą ugrupowanie diazyrynowe, zgodnie z poniższym schematem:

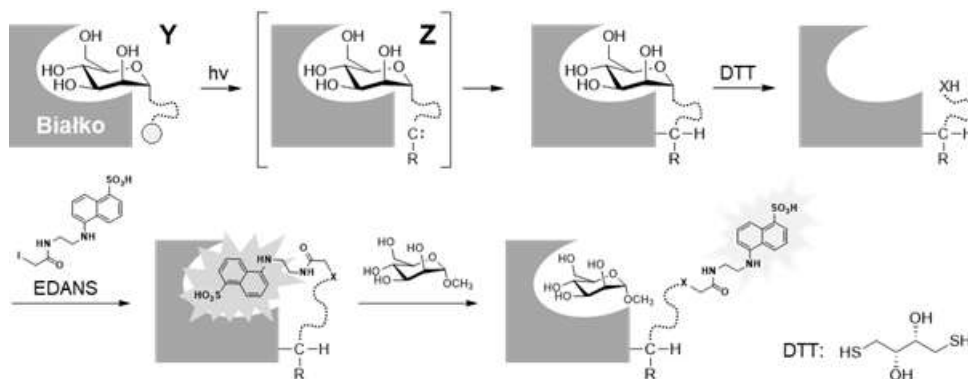


Związek **X** otrzymano z toluenu, w ciągu następujących reakcji chemicznych:



NBS = *N*-bromosukcynimid; AIBN = azobis(izobutyronitryl)

Roztwór wodny związku **Y** zmieszano z roztworem konkanawaliny **A** i utworzony tak kompleks naświetlano promieniowaniem ultrafioletowym. W efekcie grupa diazyrynowa przekształciła się w karben **Z**, który następnie przereagował z aminokwasami białka w bezpośrednim sąsiedztwie kieszeni wiążącej, tworząc wiązanie kowalencyjne. Po dodaniu DTT uwolniony został fragment mannozowy, pozostawiając reaktywną grupę –XH o właściwościach nukleofilowych. Grupę tę wykorzystano następnie do połączenia białka ze znacznikiem fluorescencyjnym EDANS.



Zaobserwowano, że intensywność fluorescencji tak zmodyfikowanego białka znacząco maleje po utworzeniu kompleksu ze specyficznymi ligandami, takimi jak α -D-mannozyd metylowy. Na podstawie tego zjawiska skonstruowano test umożliwiający wysokoprzepustowe poszukiwanie cząsteczek wiążących konkanawalinę A. Wyniki przykładowego testu przedstawiono w poniższej tabeli:

Związek	Zmiana intensywności fluorescencji
D-glukoza	Duża
D-galaktoza	Brak
D-ryboza	Brak
L-glukoza	Brak
α -D-glukozyd metylowy	Duża
β -D-glukozyd metylowy	Miała

Informacje dodatkowe:

Do syntezy związku **X** wykorzystano wyłącznie izomer *para* związku **A**.

Związek **D** zawiera 53,47%_{mas} węgla, 28,19%_{mas} fluoru, 13,86%_{mas} azotu oraz wodór.

Masa cząsteczkowa związku **E** jest mniejsza od masy cząsteczkowej związku **D** o 2u.

W strukturze obu tych związków występuje m.in. pierścień trójcłonowy.

Związek **X** zawiera siarkę.

Związek **Y** zawiera wiązanie, które może zostać rozcięte za pomocą łagodnych reduktorów, takich jak 1,4-ditiotreitol (DTT).

Uwagi:

fluorki alifatyczne nie ulegają substytucji nukleofilowej; AIBN jest inicjatorem reakcji rodnikowych.

Polecenia:

- a.** (36 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A – F** oraz **X – Z**.
- b.** (10 m.) Dla reakcji otrzymywania związków **A, B, C** oraz **X** (oba etapy) zidentyfikuj elektrofil i nukleofil oraz wskaż (strzałką) centra elektrofilowe i nukleofilowe zaangażowane w reakcję.
- c.** (2 m.) Zapisz schemat reakcji karbenu **Z** z metanolem. *Fragment cukrowy możesz zastąpić symbolem „R-”.*
- d.** (2 m.) Zapisz schemat reakcji związku **Y** z 1,4-ditiotreitołem (DTT). *Fragment cukrowy możesz zastąpić symbolem „R-”.*
- e.** (6 m) Napisz które z badanych związków wykazują powinowactwo do konkanawaliny A.
- f.** (4 m.) Obecność jakiego/jakich aminokwasów na powierzchni białka mogłaby zaburzyć selektywność znakowania przy zastosowaniu opisanego w zadaniu postępowania; odpowiedź krótko uzasadnij.

Ocenianie zadań:

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

$$\text{Liczba Punktów} = \frac{\text{liczba zdobytych "marek"}}{\text{liczba maksymalna "marek"}} \times 20 \text{ pkt.}$$

PUNKTACJA KOŃCOWA: wszystkie zadania po **20 pkt.**, łącznie **100 pkt.**

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 300 minut



ETAP III

30.03.2019

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. W reakcji trzeciego rzędu równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = k \cdot [A]^3$$

Możemy rozwiązać to równanie na podstawie materiału przedstawionego w folderze A. W naszym przypadku $n = -2$, co oznacza że wzór, dzięki któremu możemy obliczyć $[A]$ w dowolnym czasie od rozpoczęcia reakcji to:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$$
$$[A] = \sqrt{\frac{1}{2kt + \frac{1}{[A]_0^2}}}$$

b. Czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$ substancji A dla reakcji trzeciego rzędu otrzymujemy, podstawiając do wzoru wyprowadzonego powyżej $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$:

$$\frac{1}{(\frac{1}{2}[A]_0)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$$

c. Czas połowicznej przemiany dla reakcji x -tego rzędu ($x > 1$) można wyprowadzić np. w następujący sposób: zapiszmy ogólne rozwiązanie równania kinetycznego:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

gdzie współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A, czyli $x = -n$.

Interesuje nas wzór na $t_{1/2}$ zdefiniowane jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{(\frac{1}{2}[A]_0)^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

lub używając explicite x :

$$\frac{[A]^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt \quad (x \neq 1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{1/2}$ zdefiniowane jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{(\frac{1}{2}[A]_0)^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

d. Jeśli $[A]_1 = 10[A]_2$, to stosunek czasów połowicznej przemiany dla tych reakcji będzie równy

$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2$, czyli:

$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = \frac{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)(10[A]_2)^{n+1}}{\frac{-k(n+1)}{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)[A]_2^{n+1}}} = 10^{n+1}$$

lub

$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = \frac{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)(10[A]_2)^{1-x}}{\frac{k(x-1)}{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)[A]_2^{1-x}}} = 10^{1-x}$$

Czyli dla reakcji zerowego rzędu ($x = 0, n = 0$) stosunek ten będzie równy 10, dla reakcji pierwszego rzędu ($x = 1, n = -1$) będzie równy 1, dla reakcji drugiego rzędu 1/10, a dla reakcji trzeciego rzędu 1/100.

e.



lub



f. Ogólny wzór na czas połowicznej przemiany to zgodnie z punktem c.:

$$t_{1/2} = \frac{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

Wyprowadźmy ogólny wzór na $t_{3/4}$:

$$\frac{[A]^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt \quad (x \neq 1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{3/4}$ zdefiniowany jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{(\frac{1}{4}[A]_0)^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt_{3/4}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{3/4} = \frac{((\frac{1}{4})^{1-x} - 1)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest więc równy:

$$(t_{3/4})/(t_{1/2}) = \frac{\frac{((\frac{1}{4})^{1-x} - 1)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}}{\frac{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}} = \frac{((\frac{1}{4})^{1-x} - 1)}{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)}$$

lub: ogólny wzór na czas połowicznej przemiany to zgodnie z punktem **d**:

$$t_{1/2} = \frac{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

Wyprowadźmy ogólny wzór na $t_{3/4}$:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{3/4}$ zdefiniowany jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{(\frac{1}{4}[A]_0)^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt_{3/4}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{3/4} = \frac{((\frac{1}{4})^{n+1} - 1)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest więc równy:

$$(t_{3/4})/(t_{1/2}) = \frac{\frac{((\frac{1}{4})^{n+1} - 1)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}}{\frac{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}} = \frac{((\frac{1}{4})^{n+1} - 1)}{((\frac{1}{2})^{n+1} - 1)}$$

Dla interesującej nas reakcji:

$$\frac{((\frac{1}{4})^{1-x} - 1)}{((\frac{1}{2})^{1-x} - 1)} = 9$$

$$x = 4$$

Całkowity rząd tej reakcji jest równy 4.

g. Trzykrotne zwiększenie stężenia każdego z trzech substratów spowodowało 81-krotne zwiększenie szybkości reakcji. Szybkość początkową tej reakcji możemy zapisać jako:

$$v_0 = [\text{Br}^-]_0^x \cdot [\text{BrO}_3^-]_0^y \cdot [\text{H}^+]_0^z$$

gdzie x , y oraz z to nieznane wykładniki potęg. Stosunek szybkości dla zestawu stężeń **2** do szybkości dla zestawu stężeń **1** wynosi:

$$(v_0)_2 / (v_0)_1 = 81$$

$$(v_0)_2 / (v_0)_1 = ((3[\text{Br}^-]_0)^x \cdot (3[\text{BrO}_3^-]_0)^y \cdot (3[\text{H}^+]_0)^z) / ([\text{Br}^-]_0^x \cdot [\text{BrO}_3^-]_0^y \cdot [\text{H}^+]_0^z) = 3^x \cdot 3^y \cdot 3^z = 3^{(x+y+z)} = 81$$

$$x+y+z = 4$$

Całkowity rząd tej reakcji jest równy 4.

Punktacja:

a. Za poprawne wyprowadzenie.	5 – 3 – 0 m.
b. Za poprawne wyprowadzenie.	5 – 3 – 0 m.
c. Za poprawne wyprowadzenie.	5 – 3 – 0 m.
d. Za poprawne wyprowadzenie. Za poprawne obliczenia.	3 – 2 – 0 m. 2 – 1,5 – 1 – 0,5 – 0 m.
e. Za poprawną reakcję i reakcje połówkowe.	2 – 1 – 0 m.
f. Za poprawne wyprowadzenie. Za poprawne obliczenia.	3 – 2 – 0 m. 1 – 0,5 – 0
g. Za poprawne określeniu rzędu reakcji.	1 – 0
RAZEM	27 m.

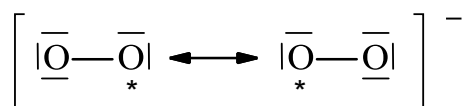
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

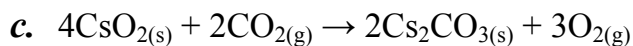
a. Wzór sumaryczny związku **A** to CsO_2 . W jego skład wchodzi jony Cs^+ oraz O_2^- .

Uzasadnienie:

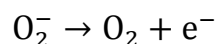
W wyniku reakcji nadmiaru ditlenu z cezem powstawać mógłby teoretycznie tlenek cezu, nadtlenek cezu lub ponadtlenek cezu. Jedynie ponadtlenek cezu zawiera jony o właściwościach paramagnetycznych, co pozwala wykluczyć pozostałe możliwości. Dodatkową wskazówką naprowadzającą na ponadtlenek cezu jest informacja, że jego struktura wywodzi się ze struktury typu NaCl . Wskazuje ona, że stosunek liczby kationów do anionów w związku **A** wynosi 1:1. Ponieważ kation cezu tworzy kationy o ładunku 1+, stąd anion musi mieć ładunek 1–.

b. Wzór elektronowy Lewisa anionu ponadtlenkowego O_2^- :

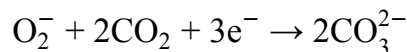




Reakcja połówkowa utleniania:

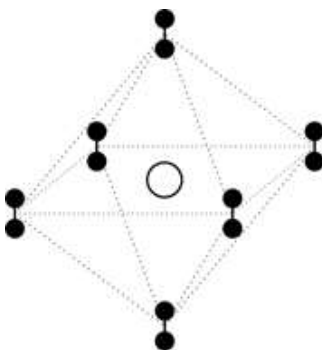


Reakcja połówkowa redukcji:



Aniony ponadtlenkowe ulegają reakcji dysproporcjonacji redox, w wyniku której powstaje ditlen i aniony tlenkowe wiązane przez dwutlenek węgla. Powstają aniony węglanowe, a dwutlenek węgla wykazuje właściwości kwasowe wg definicji Lewisa.

- d. Wielościan koordynacyjny kationów cezu to zdeformowany oktaedr, a wszystkie aniony ponadtlenkowe ułożone są w jego narożach równoległe do jednej z jego przekątnych (dlatego, że wszystkie aniony ułożone są wzdłuż krystalograficznej osi Z):



Kation cezowy przedstawiony jest jako biała kulka, a aniony ponadtlenkowe jako czarne kulki połączone kreską.

- e. Wzór sumaryczny związku **B** to CsO_3 . W jego skład wchodzi jony Cs^+ oraz O_3^- .

Uzasadnienie:

Związek **B** powstaje w reakcji związku **A** z mieszaniną tlenu i ozonu. Ponieważ związek **A** powstał w reakcji metalicznego cezu z nadmiarem tlenu, można przypuszczać, że związek **A** reaguje z ozonem a nie ditlenem. Ponadto struktura krystaliczna związku **B** wywodzi się ze struktury chlorku cezu, co pozwala stwierdzić, że aniony obecne w związku **B** mają ładunek 1-. Związek **B** zawiera zatem kationy Cs^+ i aniony O_x^- . Informacja o przyroście masy pozwala obliczyć liczbę atomów tlenu w anionach:

$$\frac{M_{\text{CsO}_x} - M_{\text{CsO}_2}}{M_{\text{CsO}_2}} = \frac{9,70\%}{100\%} \Rightarrow \frac{M_{\text{CsO}_x} - 164,91}{164,91} = 0,097 \Rightarrow M_{\text{CsO}_x} = 180,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Stąd $x = 3$. W treści zadaniu podano informację, że aniony w związku **B** są paramagnetyczne, co jest zgodne z obliczonym wzorem anionu O_3^- . Zawiera on 19 elektronów, a więc jest paramagnetyczny.

*Związek **B** powstaje zatem w reakcji redox polegającej na przeniesieniu elektronu z anionu ponadtlenkowego do cząsteczki ozonu: $\text{CsO}_{2(s)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{CsO}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$.*

f. Reakcja główna: $4\text{CsO}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} \rightarrow 4\text{CsOH}_{(aq)} + 5\text{O}_{2(g)}$

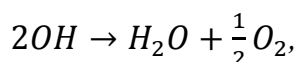
Reakcja połówkowa utleniania: $2\text{O}_3^- \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

Reakcja połówkowa redukcji: $\text{O}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow 6\text{OH}^-$

Badania wykazały, że do 15% ozonku cezu ulega rozkładowi z wytworzeniem nadtlenu wodoru wg reakcji:



W obu reakcjach w pierwszym etapie zachodzi rozkład anionów ozonowych pod wpływem wody na ditlen i rodniki hydroksylowe OH : $\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH} + \text{O}_2$. W reakcji głównej rodniki hydroksylowe ulegają dysproporcjonacji redox do wody i ditlenu:



a w reakcji pobocznej rekombinują z utworzeniem nadtlenu wodoru: $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.

g. W skład magnetytu wchodzi kationy Fe^{3+} , kationy Fe^{2+} oraz aniony tlenkowe O^{2-} .

h. Wzór sumaryczny związku **C** to Cs_4O_6 (odpowiedź Cs_2O_3 również będzie uznawana). W jego skład wchodzi jony Cs^+ , O_2^- i O_2^{2-} .

Uzasadnienie:

Z treści zadania wynika, że reakcji powstawania związku **C** towarzyszy wydzielanie się ditlenu. Na podstawie ubytku masy można określić wzór empiryczny tego związku:

$$\frac{M_{\text{CsO}_x} - M_{\text{CsO}_2}}{M_{\text{CsO}_2}} = \frac{-4,85\%}{100\%} \Rightarrow \frac{M_{\text{CsO}_x} - 164,91}{164,91} = -0,0485 \Rightarrow M_{\text{CsO}_x} = 156,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Stąd $x = 1,5$. Zatem wzór sumaryczny związku **C** to prawdopodobnie Cs_2O_3 . Jednak nie są znane trwałe związki jonowe zawierające anion O_3^{2-} . Ponieważ w wyniku przekształcania związku **A** w **C** wydzielą się tlen, należy przyjąć, że aniony nadadtlenkowe ulegają reakcji dysproporcjonacji *redox*. Informacja, że związek **C** ulega w obniżonej temperaturze podobnej przemianie jak magnetyt, pozwala przypuszczać, że w związku **C** występują obok kationów cezu dwa rodzaje anionów różniące się ładunkiem elektrycznym o jeden ładunek elementarny. Pozwala to wysnuć przypuszczenie, że zachodzi reakcja: $2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + \text{O}_2^0$, a w związku **C** występują powstałe aniony nadadtlenkowe O_2^{2-} i nieprzereagowane aniony nadadtlenkowe O_2^- . Jeden i drugi rodzaj anionów zawiera parzystą liczbę atomów tlenu, stąd wzór Cs_2O_3 należy przemnożyć przez 2. Związek **C** ma zatem wzór sumaryczny Cs_4O_6 i można go zapisać w następującej postaci uwzględniającej stechiometrię jonów $[4\text{Cs}^+, 2\text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}]$. Jest to skład jonowy analogiczny do składu magnetytu $[2\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, 4\text{O}^{2-}]$ i dlatego Cs_4O_6 ulega analogicznej przemianie fazowej jak magnetyt.

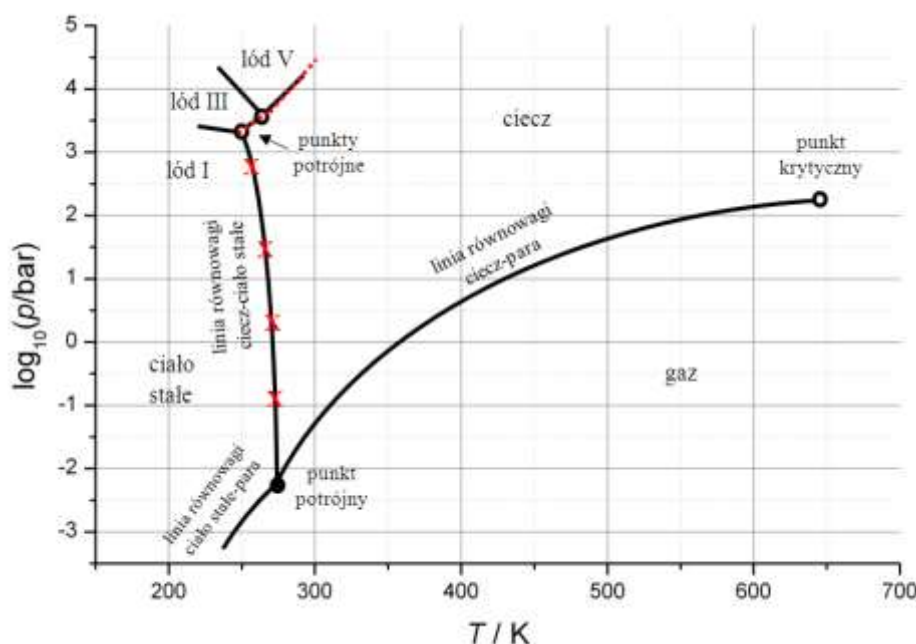
Punktacja:

a. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego związku A . Za poprawne podanie jonów wchodzących w jego skład. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
b. Za podanie poprawnego wzoru elektronowego anionu nadtlenkowego – dwa wzory mezomeryczne	2 – 1 – 0 m.
c. Za zapisanie poprawnej reakcji związku A z CO_2 z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi. Za poprawne równania reakcji połówkowych.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
d. Za poprawne naszkicowanie wielościanu koordynacyjnego kationów Cs^+ Za naszkicowanie poprawnej orientacji anionów nadtlenkowych w wielościanie koordynacyjnym jonów Cs^+ .	1 – 0 m. 1 – 0 m.
e. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego związku B . Za poprawne podanie jonów wchodzących w jego skład. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
f. Za zapisanie poprawnej głównej reakcji związku B z H_2O z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi. Za poprawne równania reakcji połówkowych. Za zapisanie poprawnej pobocznej reakcji związku B z H_2O z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
g. Za poprawne podanie jonów wchodzących w skład magnetytu	2 – 1 – 0 m.
h. Za podanie poprawnego wzoru sumarycznego związku C . Za poprawne podanie jonów wchodzących w jego skład. Za poprawne uzasadnienie.	1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	30 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Punkt odpowiadający typowym warunkom laboratoryjnym (1 bar, 25°C) znajduje się poniżej punktu potrójnego, w związku z czym ogrzanie suchego lodu pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi do sublimacji.

b.

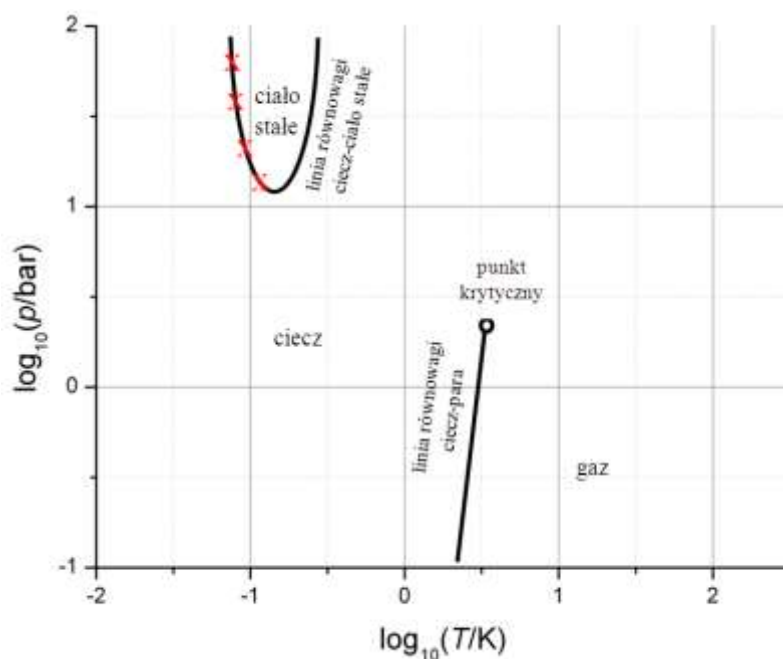


c. Tak, lód uległby stopieniu. Nachylenie oraz wywierane ciśnienie wynoszą odpowiednio:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{6,01 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{273,15 \text{ K} (18,02 - 19,65) 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = -135 \text{ bar/K}$$

oraz $p_{\text{Camaro}} = \frac{14715 \text{ N}}{10^{-4} \text{ m}^2} = 1471,5 \text{ bar}$, więc $\Delta T = -\frac{1471,5}{135} \text{ K} \approx -11^\circ \text{C} < -5^\circ \text{C}$.

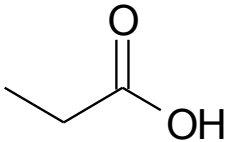
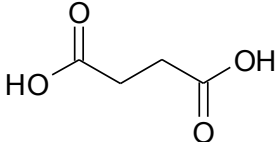
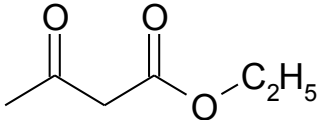
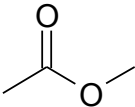
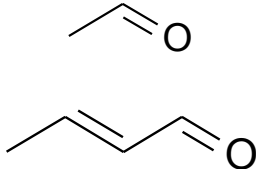
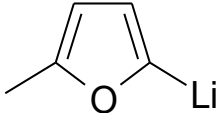
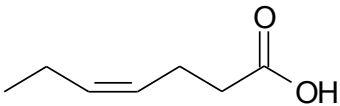
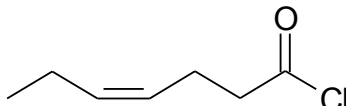
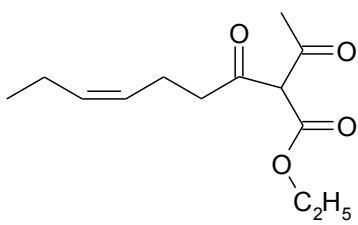
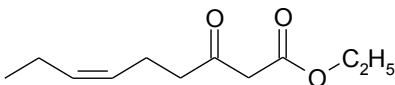
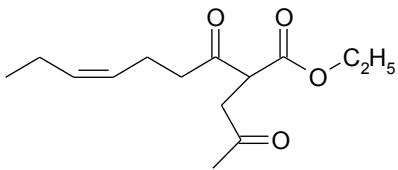
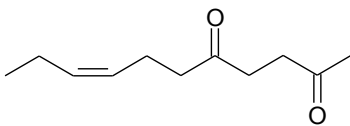
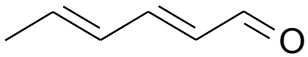
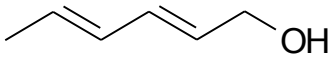
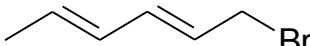
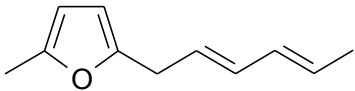
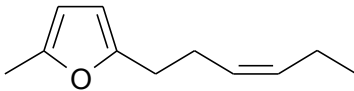
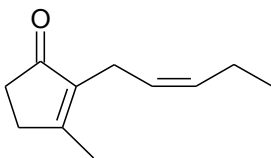
d.



Punktacja

a. Za poprawne wyjaśnienie sublimacji CO_2 .	2 – 0 m.
b. Za poprawne narysowanie diagramu fazowego H_2O .	10 – 0 m.
c. Za poprawne obliczenie nachylenia linii równowagi ciecz-ciało oraz obliczenie czy ciśnienie jest wystarczające, żeby stopić lód.	3 – 0 m.
d. Za poprawne narysowanie diagramu fazowego ^3He .	6 – 0 m.
RAZEM	21 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.	A1 	A2 	H 
	J 	K i L 	W 
b.	A 	B 	C 
	D 	F 	G 
	M 	N 	O 
	P 	T 	X cis-jasmon 

Punktacja:

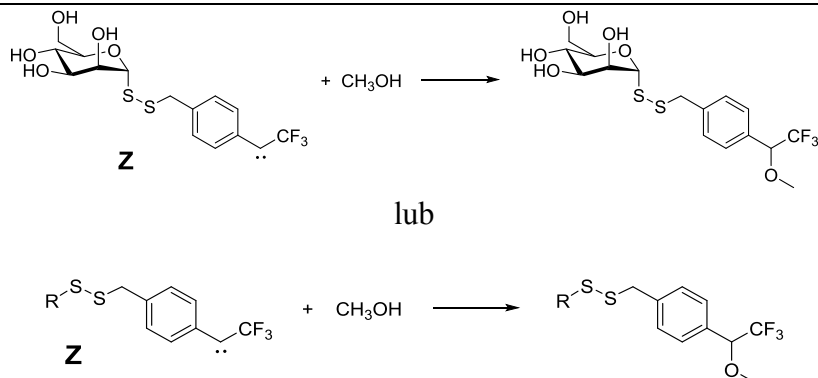
a. Za narysowanie wzorów półstrukturalnych związków A1, A2, H, J, K, L, W.	7×2 m
b. Za narysowanie wzoru półstrukturalnych związków A, B, C, D, F, G, M, N, O, P, T, X z uwzględnieniem stereochemii.	12×3 m.
RAZEM	50 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

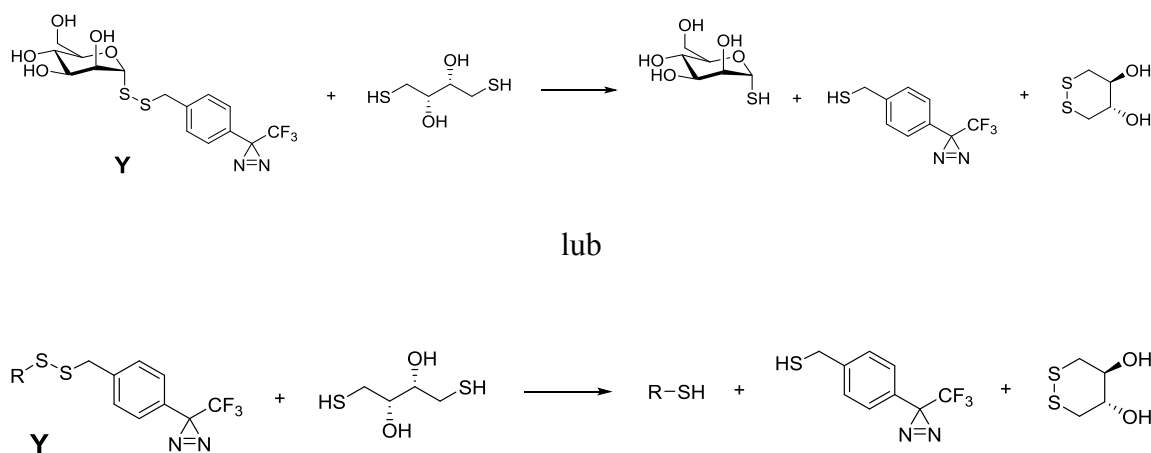
a.		
A	B	C
D	E	F
X	Y	Z

b.		
Produkt	Elektrofile	Nukleofile
A		
B		
C		
(X)		
X		

c.



d.



- e. Powinowactwo do konkanawaliny A wykazuje D -glukoza, α -D-glukozyd metylowy oraz β - D-glukozyd metylowy.

Związek	Oddziałuje z konkanawaliną A	Nie oddziałuje z konkanawaliną A
D-glukoza	X	
D-galaktoza		X
D-ryboza		X
L-glukoza		X
α -D-glukozyd metylowy	X	
β -D-glukozyd metylowy	X	

- f. Selektywność znakowania mogłaby zaburzyć obecność cystein na powierzchni białka, ponieważ zawierają one grupy $-SH$, mogące reagować z zastosowaną pochodną znacznika fluorescencyjnego.

Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawnie narysowane wzorów strukturalnych związków A, B, C, D, E, F, X, Y i Z . (2 marki za każdą kolejną strukturę w przypadku propagacji błędu)	9×(4 – 0) m.
<i>b.</i> Za poprawnie podanie elektrofilu i nukleofili. Za wskazanie centrów elektrofilowych i nukleofilowych.	5×(1 – 0) m. 5×(1 – 0) m
<i>c.</i> Za poprawnie podanie schematu reakcji karbenu Z z metanolem.	2 – 0 m.
<i>d.</i> Za zapisanie schematu reakcji związku Y z 1,4-ditiotreiolem (DTT).	2 – 0 m.
<i>e.</i> Za podanie związków wykazujących powinowactwo do konkanawaliny A.	6×(1 – 0) m.
<i>f.</i> Za podanie aminokwasu, który na powierzchni białka mógłby zaburzyć selektywność znakowania. Za uzasadnienie.	2 – 0 m. 2 – 0 m.
RAZEM	60 m.