



ETAP I

20.11.2010

Zadania teoretyczne

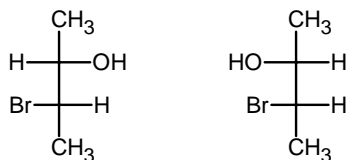
ZADANIE 1

Test z chemii organicznej

Podaj poprawną odpowiedź lub odpowiedzi (może być ich kilka) na każde poniższe pytanie:

- (2 pkt.) Dwa związki są izomerami, jeżeli:
 - mają ten sam wzór sumaryczny, ale różne wzory strukturalne
 - są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi
 - mają taką samą masę molową, ale różny skład pierwiastkowy
- (2 pkt.) W wyniku całkowitego spalania węglowodoru o wzorze sumarycznym C_4H_{10} powstaje:
 - tylko CO_2 i H_2O
 - między innymi CO i CO_2
 - między innymi CO_2 i H_2O
- (2 pkt.) Cykloalkany to związki, które mają:
 - ten sam wzór ogólny co alkiny, dla $n \geq 3$
 - ten sam wzór ogólny co alkeny $n \geq 3$
 - następujący wzór ogólny C_nH_{2n+2}
- (2 pkt.) W wyniku addycji chlorowodoru do 4-metylopent-1-enu powstaje:
 - 2-chloro-4-metylopentan
 - związek o wzorze sumarycznym $C_6H_{12}Cl$
 - monochloropochodna
- (2 pkt.) Alkeny to związki, które ulegają:
 - reakcji nitrowania wobec mieszaniny HNO_3/H_2SO_4
 - reakcji addycji wody wobec kwasu
 - endotermicznej reakcji z tlenem
- (2 pkt.) Nitrowanie toluenu, a następnie redukcja otrzymanego związku prowadzi do:
 - o-nitrotoluenu
 - m-nitrotoluenu
 - innego produktu, niż wymienione w punktach a) i b).
- (2 pkt.) Fenol ($pK_a = 9,9$) jest słabszym kwasem niż:
 - cykloheksanol ($pK_a = 17$)
 - 2,4,6-trinitrofenol ($pK_a = 0,96$)
 - kwas benzoesowy ($pK_a = 4,2$)
- (2 pkt.) Anilina reaguje z :
 - kwasem siarkowym(VI) i powstaje związek o budowie jonowej
 - wodą bromową, a stosunek molowy aniliny do Br_2 jest równy 1:3
 - bezwodnikiem kwasu octowego i powstaje amid

9. (2 pkt.) Poniższe wzory przedstawiają:



- a) enancjomery
- b) epimery
- c) izomery optyczne

10. (2 pkt.) W celu odróżnienia propanalu od propanonu należy przeprowadzić:

- a) reakcję jodoformową (I_2 w obecności NaOH)
- b) próbę Trommera ($\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$)
- c) reakcję ksantoproteinową (HNO_3 stęż.)

ZADANIE 2

Kwaśny deszcz

Woda deszczowa wykazuje lekko kwaśny odczyn pochodzący od rozpuszczonego ditlenku węgla. Jednak w wyniku działalności człowieka i związanej z tym nadmiernej emisji do atmosfery tlenków o charakterze kwasowym, przede wszystkim SO_2 i NO_2 , kwasowość deszczu może się wyraźnie zwiększyć. Powstające w ten sposób kwaśne opady mają niekorzystny wpływ na ekosystemy (zwłaszcza roślinność), a także przyczyniają się do niszczenia elewacji budynków i szybszej korozji metalowych elementów konstrukcyjnych.

W pewnej fabryce spalono 2 tony paliwa węglowego zawierającego 5 % mas. pirytu (FeS_2). Wkrótce potem w okolicy, na obszar o powierzchni $5,0 \text{ km}^2$, spadł deszcz w ilości 10 mm/m^2 .

Polecenia:

- a. (3 pkt.) Zapisz równanie reakcji spalania pirytu.
- b. (2 pkt.) Oblicz masę SO_2 uwolnionego do atmosfery w wyniku spalania wymienionej ilości paliwa węglowego.
- c. (2 pkt.) Zakładając, że cały wytworzony SO_2 rozpuścił się w wodzie, która spadła w postaci deszczu, oblicz stężenie molowe kwasu siarkowego(IV).
- d. (4 pkt.) Oblicz pH i stopień dysocjacji kwasu siarkowego(IV) w tych warunkach (pomijamy ewentualny wpływ CO_2).
- e. (2 pkt.) Oblicz, jak zmieniłaby się wartość pH, gdyby cały SO_2 obecny w powietrzu uległ katalitycznemu utlenieniu do SO_3 .
- f. (5 pkt.) Tlen atmosferyczny może też utleniać H_2SO_3 lub HSO_3^- w roztworze. Zapisz w formie jonowej zbilansowane równania połówkowe oraz równanie sumaryczne tej reakcji utleniania - redukcji. Uwzględnij dominującą formę siarki(IV) w roztworze, określoną w punkcie d. Oceń czy obniżenie pH przesunie stan równowagi tej reakcji w stronę produktu (produktów) czy substratu (substratów). Odpowiedź uzasadnij.
- g. (2 pkt.) Opisz krótko budowę / symetrię cząsteczek SO_2 i SO_3 .

Stała dysocjacji H_2SO_3 : $K_{a1} = 0,013$, udział drugiego etapu dysocjacji można pominąć.

Masy molowe: O: 16,00; S: 32,07; Fe: 55,85 g/mol

ZADANIE 3

Krystalizacja szkła

W wyniku stopienia kwarcu z węglanem disodu w temperaturze około 850÷900 °C powstaje szkło sodowe. Jego ogrzewanie powyżej temperatury 1000 °C prowadzi do krystalizacji szkła (odszklenia). Proces ten zachodzi również w temperaturze pokojowej, jest jednak w tych warunkach bardzo powolny i jego skutki można dostrzec dopiero w szklach bardzo starych. Szkło ulegające krystalizacji mętnieje i staje się bardziej kruche.

Dwie mieszaniny, składające się z czystego piasku kwarcowego i węglanu disodu zmieszane w różnych proporcjach, ogrzewano w temperaturze około 1100°C przez kilkadziesiąt godzin. W wyniku reakcji otrzymano dwie białe, krystaliczne sole **A** i **B**. Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że zawartość sodu i krzemu w tych solach wynosiła odpowiednio: w soli **A** – 49,96% i 15,26% i w soli **B** – 37,67% i 23,01%. Na podstawie dodatkowych badań stwierdzono, że w wyniku wygrzania próbki szkła sodowego w temperaturze około 1100°C powstaje również sól **B**. Sole **A** i **B** rozpuszczają się dobrze w wodzie, tworząc silnie zasadowe roztwory.

Polecenia:

- (4 pkt.) Podaj wzory związków **A** oraz **B** i potwierdź je odpowiednimi obliczeniami.
- (2 pkt.) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji otrzymywania soli **A**.
- (2 pkt.) Zaproponuj metodę otrzymywania związku **B** z soli **A** (napisz odpowiednie równanie reakcji w formie cząsteczkowej).
- (3 pkt.) Wyjaśnij, dlaczego wodny roztwór soli **A** ma odczyn zasadowy. Odpowiedź uzasadnij, podając odpowiednie równanie reakcji zapisane w formie jonowej.
- (6 pkt.) Zaproponuj budowę przestrzenną anionów soli **A** oraz **B** (w obu anionach liczba koordynacyjna dla centrum koordynacji wynosi 4).
- (3 pkt.) Opisz krótko różnicę w budowie szkła sodowego oraz krystalicznego krzemianu sodu (dla uproszczenia przyjmij, że skład chemiczny obu faz jest identyczny) i na tej podstawie wyjaśnij, na czym polega proces odszklenia szkła sodowego.

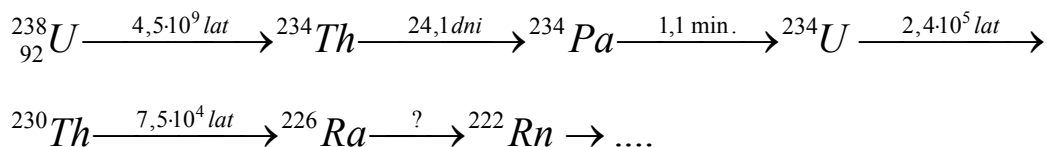
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Si – 28,09 g/mol, Na – 22,99 g/mol, O – 16,00 g/mol

ZADANIE 4

Kinetyka chemiczna, rozpad promieniotwórczy

Do badań radiochemicznych pobrano próbkę pewnego bardzo starego minerału zawierającego promieniotwórczy uran i produkty jego rozpadu. Pierwiastki te tworzą szereg uranowo – radowy, którego fragment przedstawiony jest poniżej. W schemacie tym podano czasy półtrwania kolejnych radioizotopów.



Niektóre z następujących po sobie rozpadów promieniotwórczych α lub β w szeregu uranowo – radowym znacznie różnią się szybkościami (stałymi rozpadu, czasami półtrwania). Z punktu widzenia kinetyki chemicznej rozpad toru do radu i radu do radonu, to dwie następcze reakcje elementarne. Wiadomo, że czas półtrwania izotopu radu (${}^{226}\text{Ra}$) jest o kilka rzędów wielkości krótszy od czasu półtrwania izotopu toru ${}^{230}\text{Th}$, którego rozpad promieniotwórczy prowadzi do powstania tego izotopu radu. W takiej sytuacji można zastosować przybliżenie stanu stacjonarnego, które zakłada, że w trakcie zasadniczego przebiegu reakcji zmiany stężeń produktów pośrednich,

są zanedbywalnie małe. Oznacza to, że w badanej próbce po milionach lat ustalił się stan równowagi promieniotwórczej (stan stacjonarny), w którym szybkość powstawania radu ^{226}Ra równa jest szybkości jego rozpadu. Ilość radu w próbce jest więc stała i praktycznie niezależna od czasu.

Z próbki badanego minerału o masie 93,4 g wydzielono cały zawarty w niej radioizotop ^{230}Th . Stwierdzono, że z tej ilości toru (^{230}Th) powstaje $2,31 \cdot 10^{-11}$ g radu ^{226}Ra na dobę, a ilość tego izotopu radu w 1 g materiału wyjściowego wynosiła $2,20 \cdot 10^{-7}$ g.

Polecenia:

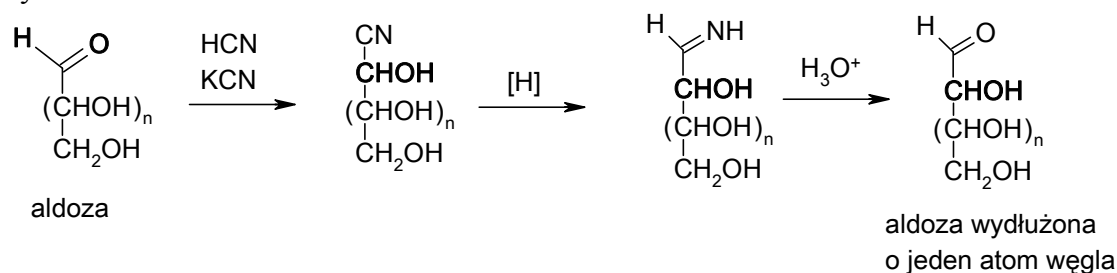
- (5 pkt.) Napisz schematy kolejnych rozpadów promieniotwórczych od izotopu ^{234}Th do ^{222}Rn .
- (4 pkt.) Narysuj wykres zależności liczby atomów izotopu ^{234}Th od czasu w zakresie obejmującym 4 okresy półtrwania;
- (3 pkt.) Uzasadnij, że za pomocą prawa rozpadu promieniotwórczego można opisywać nie tylko zmiany liczby atomów radioizotopu, ale również zmiany jego masy.
- (5 pkt.) Oblicz stałą rozpadu promieniotwórczego izotopu radu ^{226}Ra .
- (3 pkt.) Oblicz okres półtrwania izotopu radu ^{226}Ra .

ZADANIE 5

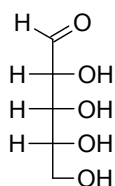
Stereochemiczne lamigłówniki

Ustalanie stereochemii związków jest zadaniem nietrywialnym i często wymaga użycia zaawansowanych metod takich jak jądrowy rezonans magnetyczny czy analiza rentgenostrukturalna. Czasami jednak, aby ustalić konfigurację związków, wystarczy dokonać prostych przemian chemicznych i chwilę pomyśleć, o czym przekonasz się rozwiązując dwa poniższe problemy.

1. Emil Fischer zasłynął między innymi ustaleniem względnych konfiguracji absolutnych wszystkich monocukrów od aldotrioz po aldoheksozy. Swoje ustalenia oparł na wzajemnych przekształceniach cukrów, polegających na skracaniu lub wydłużaniu ich łańcuchów węglowych o jeden atom. Do wydłużania łańcucha węglowego Fischer stosował reakcje przedstawione na poniższym schemacie:



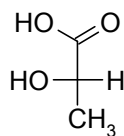
Gdy przeprowadził taki ciąg przemian wychodząc z naturalnego cukru, D-rybozy, otrzymał mieszaninę dwóch aldoheksoz: aldoheksozy **A** i aldoheksozy **B**.



D-ryboza

Fischer stwierdził, że otrzymaną przez niego aldoheksozę **A** można zredukować do polialkoholu **A1**, który skręca wiązkę światła spolaryzowanego, natomiast produkt redukcji aldoheksozy **B**, polialkohol **B1**, jest nieczynny optycznie. To wystarczyło mu, aby ustalić strukturę obu aldoheksoz.

2. Inny badacz izolował kwas mlekowy z dwóch szczepów bakteryjnych (szczep 1 i szczep 2). Chciał się on dowiedzieć, czy badane przez niego bakterie wytwarzają czysty kwas L-mlekowy, czy też może racemiczną (równomolową) mieszaninę kwasu D i L-mlekowego.



kwas L-mlekowy

Niestety badacz ten nie dysponował polarymetrem. Aby ustalić czystość optyczną otrzymanych próbek kwasu mlekowego, ogrzał niewielką ilość każdej z nich i zauważył że podczas przebiegających reakcji wydziela się para wodna. Pozostałość po ogrzewaniu kwasu mlekowego ze szczepu 1, badacz uznał za mieszaninę dwóch izomerycznych produktów: **C** oraz **D**, które rozdzielił metodą chromatografii adsorpcyjnej. Produkty **C** i **D** różniły się wieloma właściwościami, m.in. wartościami temperatury topnienia, miały też różne widma NMR. Natomiast ogrzewanie kwasu mlekowego ze szczepu 2 doprowadziło do powstawania tylko jednego produktu **C1**.

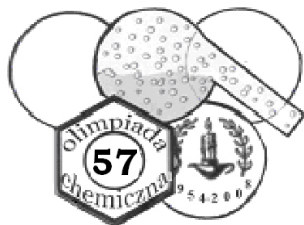
Następnie badacz postanowił sprawdzić, czy uzyskane przez niego produkty ulegają hydrolizie pod wpływem pewnego enzymu X. Stwierdził on, że enzym ten powoduje całkowitą hydrolizę produktu **C1** przekształcając go z powrotem w kwas mlekowy, natomiast produkt **D** w ogóle nie ulega działaniu tego enzymu. Jeszcze inaczej zachowuje się produkt **C**, z którego połowa pod wpływem enzymu ulega hydrolizie do kwasu mlekowego, a połowa pozostaje niezhydrolizowana. Dodatkowe badania wykazały, że wszystkie związki organiczne powstające w wyniku ogrzewania kwasu mlekowego są cykliczne, mają masy molowe równe 144 g/mol i zawierają: 50% C, 44,4 % O i 5,6% H.

Polecenia:

- (4 pkt.) Narysuj wzory Fischera polialkoholi **A1** i **B1**. Wyjaśnij dlaczego alkohol **A1** skręca wiązkę światła spolaryzowanego, a alkohol **B1** nie.
- (1 pkt.) Narysuj wzory Fischera aldoheksozy **A** i aldoheksozy **B**.
- (2 pkt.) Narysuj wzór Fischera dowolnych dwóch innych aldoheksoz, nie będących enancjomerami aldoheksoz **A** i **B**, z których w wyniku redukcji powstawałby polialkohol nieczynny optycznie.
- (2 pkt.) Przedstaw kwas L-mlekowy w postaci wzoru klinowego. Określ konfigurację absolutną kwasu L-mlekowego.
- (3 pkt.) Podaj wzór sumaryczny związków powstających podczas ogrzewania kwasu mlekowego. Narysuj wzór strukturalny takiego związku nie uwzględniając jego stereochemii.
- (2 pkt.) Ustal, czy któryś ze szczepów bakteryjnych (1 lub 2), wytwarza czysty kwas L-mlekowy. Odpowiedź uzasadnij.
- (3 pkt.) Ustal, czym są produkty **C**, **C1** i **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- (3 pkt.) Narysuj wzory strukturalne produktów **C1** i **D**, uwzględniając ich stereochemię.

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

CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 270 minut



ETAP I

20.11.2010

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

1. a, b 6. c
2. a 7. b, c
3. b 8. a, b, c
4. a, c 9. b, c
5. b 10. a, b

Punktacja: Za każde pytanie po 2 punkty, jeżeli są podane poprawne i tylko poprawne odpowiedzi. Nie przyznaje się częściowej punktacji (1 pkt.) za częściowo poprawne odpowiedzi.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. $4 \text{FeS}_2 + 11 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{SO}_2$
- b. 2 tony paliwa węglowego zawierają 100 kg FeS_2 , co stanowi 833,4 mola. W wyniku reakcji powstało 1667 moli SO_2 ($M = 64,07 \text{ g/mol}$), czyli 107 kg SO_2 .
- c. Objętość wody deszczowej wynosi $5 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot 0,01 \text{ m} = 5 \cdot 10^4 \text{ m}^3 = 5 \cdot 10^7 \text{ dm}^3$.
Zakładając, że SO_2 w wodzie całkowicie przekształcił się w kwas siarkowy(IV), stężenie molowe tego kwasu, $c_m = 1667 \text{ moli} / 5 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.
- d. Niezbyt niska wartość stałej dysocjacji K_a i małe stężenie kwasu sugerują, że stopień dysocjacji jest wysoki. Dla reakcji:
 $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$, $K_a = [\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]/[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{H}^+]^2/(c - [\text{H}^+])$.
Po przekształceniu do postaci: $[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a c = 0$, podstawieniu wartości liczbowych i rozwiązaniu uzyskujemy $[\text{H}^+] = 3,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 4,5$.
Stopień dysocjacji = $[\text{H}^+] / c = 3,32 \cdot 10^{-5} / 3,33 \cdot 10^{-5} = 0,997$, czyli dysocjacja H_2SO_3 na jony H^+ i HSO_3^- jest niemal całkowita.
- e. Podczas rozpuszczania SO_3 w wodzie powstaje mocny dwuprotonowy kwas siarkowy(VI), ulegający całkowitej dysocjacji, zwłaszcza przy tak małym stężeniu. Wówczas:
 $[\text{H}^+] = 2 \cdot 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, czyli $\text{pH} = 4,2$.
- f. Dominującą w roztworze formą siarki(IV) jest HSO_3^- . Równania reakcji zapisujemy następująco:
Utlenianie: $2 \text{HSO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
Redukcja: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Sumarycznie: $2 \text{HSO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$
Ponieważ jony H^+ występują po stronie produktów, obniżenie pH (zwiększenie stężenia H^+) przesunie stan równowagi w lewo, w stronę substratów.
- g. W cząsteczce SO_2 kąt między wiązaniami S-O jest bliski 120° (ze względu na obecność wolnej pary elektronowej przy atomie siarki). Cząsteczka SO_3 wykazuje symetrię trygonalną płaską, czyli kąty między wiązaniami S-O wynoszą 120° .

Punktacja:

a. Za zapisanie równania reakcji:	3 pkt.
b. Za obliczenie masy SO ₂ :	2 pkt.
c. Za obliczenie stężenia kwasu siarkowego(IV):	2 pkt.
d. Za obliczenie pH:	3 pkt.
Za obliczenie stopnia dysocjacji:	1 pkt.
e. Za obliczenie pH dla kwasu siarkowego(VI):	2 pkt.
f. Za zapisanie równań reakcji:	3 × 1 pkt. = 3 pkt.
Za wskazanie i uzasadnienie zmiany stanu równowagi:	2 × 1 pkt. = 2 pkt.
g. Za opis budowy cząsteczek:	2 × 1 pkt. = 2 pkt.

RAZEM:**20 pkt.****ROZWIĄZANIE ZADANIA 3**

a. W wyniku reakcji SiO₂ z Na₂CO₃ powstają krzemiany sodu. Stechiometrię obu soli możemy ustalić na podstawie podanego składu procentowego.

Stosunek molowy Na : Si : O w solach **A** i **B** jest następujący:

49,96/22,99 : 15,26/28,09 : 34,78/16,00 = 2,17 : 0,54 : 2,17 = 4 : 1 : 4, czyli **A** to jest Na₄SiO₄

37,67/22,99 : 23,01/28,09 : 39,32/16,00 = 1,64 : 0,82 : 2,46 = 2 : 1 : 3, czyli **B** to jest Na₂SiO₃

b. $\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$

c. Sól **B** z soli **A** można otrzymać w reakcji tej soli (Na₄SiO₄) z SiO₂:

$\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$ *Wystarczy podanie równania reakcji.*

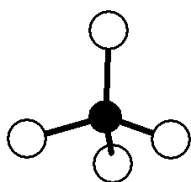
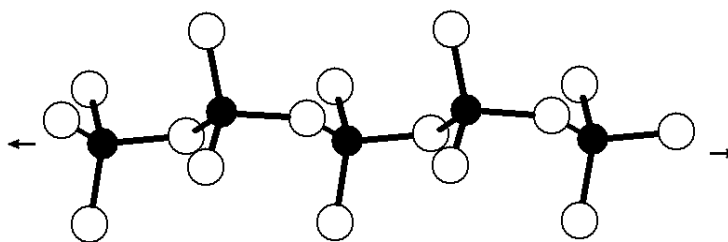
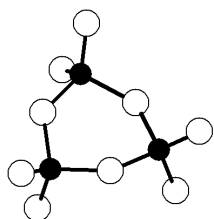
d. Aniony krzemianowe ulegają reakcji hydrolizy:

$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$ *i dalej* $\text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{OH}^-$

Powstające aniony wodorotlenkowe są przyczyną silnie alkalicznego odczynu roztworu krzemianu.

e. Podsić anionowa we wszystkich krzemianach zbudowana jest z jednostek SiO₄⁴⁻, w których wokół centrum koordynacji (rdzenia krzemu) występują cztery ligandy tlenkowe.

W soli **A** podsić anionowa zbudowana jest z izolowanych anionów SiO₄⁴⁻. Natomiast w soli **B** – Na₂SiO₃ na jeden kation krzemu przypadają trzy aniony tlenkowe, czyli aby uzyskać tę stechiometrię w jednostce SiO₄⁴⁻ muszą być uwspólnione dwa ligandy tlenkowe. Dlatego też anion o stechiometrii SiO₃²⁻ może mieć na przykład budowę łańcuchową lub pierścieniową (rysunki poniżej). *Otrzymane dotychczas sole o stechiometrii Na₂SiO₃ mają podsić anionową o budowie łańcuchowej.*

Izolowany anion SiO₄⁴⁻Podsić anionowa o stechiometrii SiO₃²⁻ (budowa łańcuchowa)Podsić anionowa o stechiometrii SiO₃²⁻
(budowa pierścieniowa)

Wystarczy, jeśli uczeń poda opis budowy podsięci anionowej lub rysunki. Dla anionu SiO_3^{2-} maksymalną liczbę punktów należy przyznać za podanie jednej propozycji budowy podsięci anionowej.

- f. W szkłe sodowym nie występuje uporządkowanie *dalekiego zasięgu* anionów i kationów (czyli szkło ma budowę *amorficzną*), natomiast w krystalicznych krzemianach sodu, aniony i kationy tworzą uporządkowaną sieć krystaliczną. W procesie odszklenia szkła sodowego następuje krystalizacja krzemianów sodu o uporządkowanej strukturze.

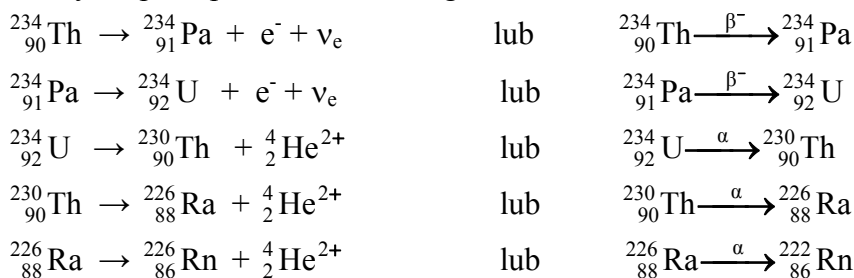
Punktacja:

- | | | |
|----|--|----------------------|
| a. | Za podanie wzorów związków A i B : | 2 × 0,5 pkt = 1 pkt. |
| | Za potwierdzenie wzorów obliczeniami: | 3 pkt. |
| b. | Za napisanie równania reakcji otrzymywania soli A : | 2 pkt. |
| c. | Za zaproponowanie metody otrzymywania związku B z soli A i napisanie równania reakcji: | 2 pkt. |
| d. | Za wyjaśnienie przyczyny zasadowego odczynu wodnego roztworu soli A : | 3 pkt. |
| e. | Za podanie budowy anionu soli A : | 2 pkt. |
| | Za zaproponowanie budowy anionu soli B : | 4 pkt. |
| f. | Za wyjaśnienie różnicy w budowie szkła i krystalicznego krzemianu sodu i wyjaśnienie procesu odszklenia szkła: | 3 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

- a. Schematy rozpadu promieniotwórczego:

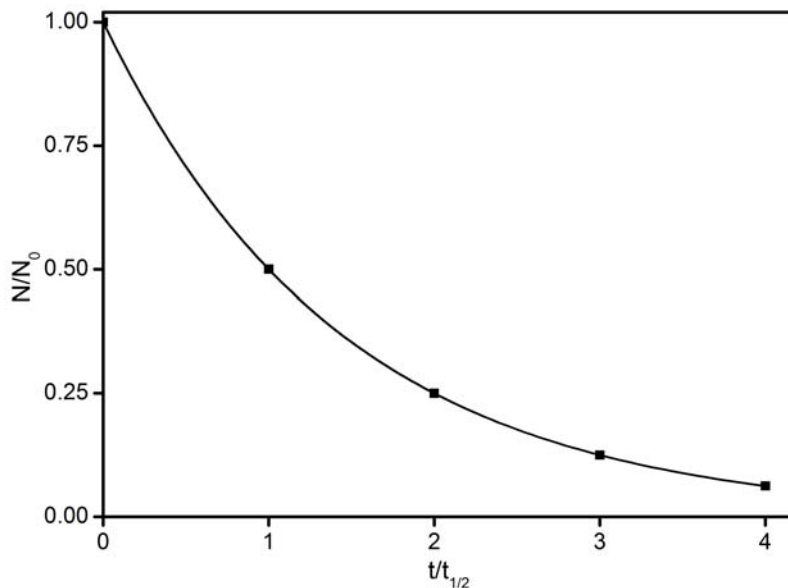


UWAGA: Schematy rozpadów promieniotwórczych dotyczą przemian jąder atomowych, więc nie uwzględnia się w nich bilansu ładunków powstających jonów. Dopuszcza się różne sposoby przedstawienia emisji cząstek α i β^- oraz pominięcie neutrina w zapisie rozpadu β^- .

- b.

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

t	N/N ₀
0	1
t _{1/2}	1/2
2 t _{1/2}	1/4
3 t _{1/2}	1/8
4 t _{1/2}	1/16



c. Dla reakcji pierwszego rzędu i prawa rozpadu promieniotwórczego szybkość reakcji opisuje zależność:

$$V = k N \quad (1)$$

gdzie: N – liczba atomów ulegających rozpadowi w próbce w chwili t ;

k – stała szybkości reakcji (stała rozpadu promieniotwórczego);

$V = \Delta N / \Delta t$; zmiana liczby atomów ΔN w przedziale czasu Δt , czyli V wyrażone jest w [liczba atomów/jednostkę czasu].

Jeśli obie strony równania (1) pomnożymy przez masę jednego atomu m_a to:

$$V m_a = k N m_a \quad (2)$$

gdzie: $N m_a = m$ – masa izotopu ulegającego rozpadowi w próbce w chwili t ;

$V m_a = \Delta N m_a / \Delta t = \Delta m / \Delta t \equiv v$ – zmiana masy pierwiastka promieniotwórczego w czasie Δt wyrażone w [jednostka masy/jednostka czasu].

Czyli prawo rozpadu promieniotwórczego można zapisać w postaci: $v = k m$

Analogiczne uzasadnienie można przedstawić korzystając ze wzoru $N = N_0 e^{-kt}$

d. Szybkość rozpadu izotopu promieniotwórczego jest analogiem szybkości reakcji chemicznej pierwszego rzędu. Z przybliżenia stanu stacjonarnego (równowagi promieniotwórczej) mamy

$$v_{Ra}^p = v_{Ra}^r \quad (3)$$

gdzie: v_{Ra}^p – szybkość powstawania radu;

v_{Ra}^r – szybkość rozkładu radu.

Ponieważ szybkość rozpadu radu promieniotwórczego jest reakcją pierwszego rzędu to:

$$v_{Ra}^r = k_{Ra} m_{Ra} \quad (4)$$

gdzie: k_{Ra} – stała szybkości reakcji (stała rozpadu promieniotwórczego);

m_{Ra} – masa radu w próbce (stężenie w molach) rad;

v_{Ra}^r – szybkość rozpadu radu w [jednostka masy/jednostkę czasu].

Czyli zgodnie z wzorem (3) mamy:

$$v_{Ra}^p = k_{Ra} m_{Ra} \quad (5)$$

a zatem:

$$k_{Ra} = v_{Ra}^p / m_{Ra} \quad (6)$$

Stąd: $k_{Ra} = 2,31 \cdot 10^{-11}$ g/doba / $(93,4 \cdot 2,20 \cdot 10^{-7}$ g) = $1,12 \cdot 10^{-6}$ doba⁻¹ = $4,1 \cdot 10^{-4}$ rok⁻¹

e. Dla reakcji pierwszego rzędu czas półtrwania jest związany ze stałą szybkości reakcji następującą zależnością:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad \text{zatem:} \quad t_{1/2 Ra} = \frac{\ln 2}{k_{Ra}} = \frac{\ln 2}{4,1 \cdot 10^{-4}} = 1691 \text{ lat}$$

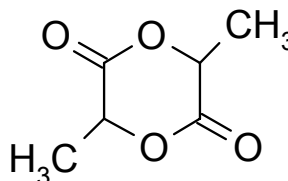
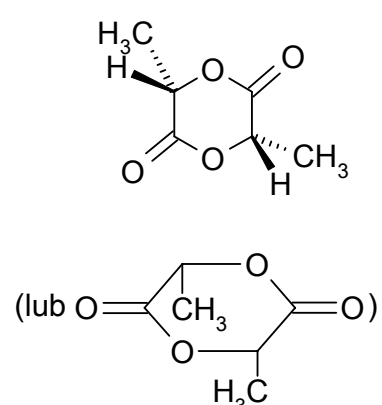
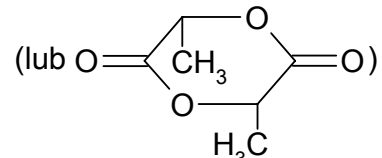
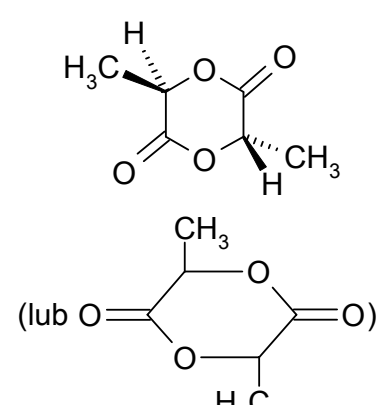
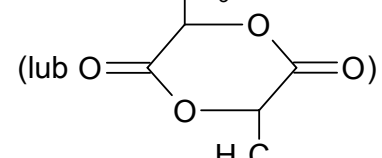
Punktacja:

- | | |
|---|---------------------|
| a. Za napisanie pięciu schematów przemian promieniotwórczych | 5 × 1 pkt. = 5 pkt. |
| b. Za poprawne narysowanie wykresu | 4 pkt. |
| c. Za uzasadnienie możliwości stosowania prawa rozpadu do mas radioizotopów | 3 pkt. |
| d. Za obliczenie stałej rozpadu promieniotwórczego radu ²²⁶ Ra | 5 pkt. |
| e. Za obliczenie okresu półtrwania izotopu ²²⁶ Ra | 3 pkt. |

RAZEM: 20 pkt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5:

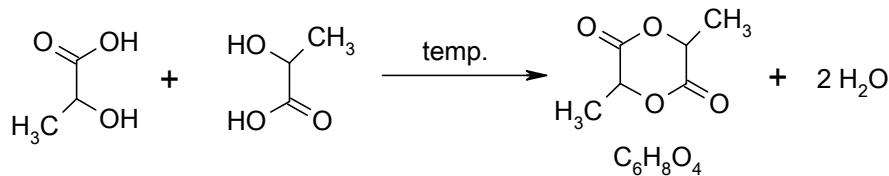
<p>a.</p>	<p>Wzór związku A1:</p> $ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	<p>Wzór związku B1:</p> $ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $ <p style="text-align: right;">płaszczyzna symetrii</p>
<p><u>Uzasadnienie:</u> Oba alkohole możliwe do otrzymania z D-rybozy w wyniku przemian opisanych w zadaniu mają po cztery centra stereogeniczne. Częsteczki jednego z tych alkoholi mają płaszczyznę symetrii, więc jest on achiralny i nie wykazuje czynności optycznej (jest to zatem alkohol B1). Natomiast cząsteczki drugiego alkoholu nie mają ani płaszczyzny ani środka symetrii, więc jest on chiralny (alkohol A1).</p>		
<p>b.</p>	<p>Wzór związku A:</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	<p>Wzór związku B:</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
<p>c.</p>	<p>Wzory związków spełniających kryteria polecenia:</p> $ \begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} & \text{lub} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array} & \text{lub} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array} & \text{lub} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} & \text{lub} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array} & \text{lub} & \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array} \end{array} $	
<p>d.</p>	<p>Wzór konfiguracyjny (klinowy) – uzupełnij poniższy fragment:</p> $ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} $ <p>(lub każdy inny równoważny)</p>	<p>Konfiguracja absolutna:</p> <p style="text-align: center;">S</p>

e.	Wzór sumaryczny związku: $C_6H_8O_4$	Wzór strukturalny związku (bez uwzględniania stereochemii): 
f.	<p><u>Odpowiedź:</u> Czysty kwas L-mlekowy produkuje szczep 2.</p> <p><u>Uzasadnienie:</u> Z czystego kwasu L-mlekowego powstaje tylko jeden produkt (L,L), natomiast ogrzewanie mieszaniny kwasu D i L-mlekowego prowadzi do powstania mieszaniny diastereoizomerów. Powstawanie jednego produktu badacz zaobserwował tylko w tym doświadczeniu, w którym użył kwasu ze szczepu 2.</p>	
g.	<p><u>Odpowiedź z uzasadnieniem:</u> Produkt C1 to związek utworzony z dwóch cząsteczek kwasu L-mlekowego (L,L), gdyż badacz otrzymał go ogrzewając kwas mlekowy ze szczepu 2. <i>Z racematu kwasu mlekowego powstaje mieszanina trzech izomerów (D,D; L,L i D,L).</i> Związki D,D i L,L są enancjomerami i dlatego zostały przez badacza uznane za jeden produkt. Związek D,L jest diastereoizomerem związków L,L oraz D,D i dlatego może różnić się od nich właściwościami. Jednym z produktów zidentyfikowanych przez badacza była zatem racemiczna mieszanina izomerów D,D i L,L, natomiast drugi produkt był ich diastereoizomerem (D,L). Spośród produktów C i D jedynie C ulega hydrolizie enzymem, ale tylko w połowie. Ponieważ wiadomo, że związek C1 ulega całkowitej hydrolizie pod wpływem enzymu, wskazuje to, że C jest mieszaniną izomerów L,L i D,D (<i>izomer D,D nie ulega hydrolizie enzymem X</i>) Związek D jest więc izomerem D,L, (który również nie ulega hydrolizie enzymem X).</p>	
h.	Wzór strukturalny związku C1 :  (lub )	Wzór strukturalny związku D :  (lub )

Komentarze do rozwiązania zadania 5:

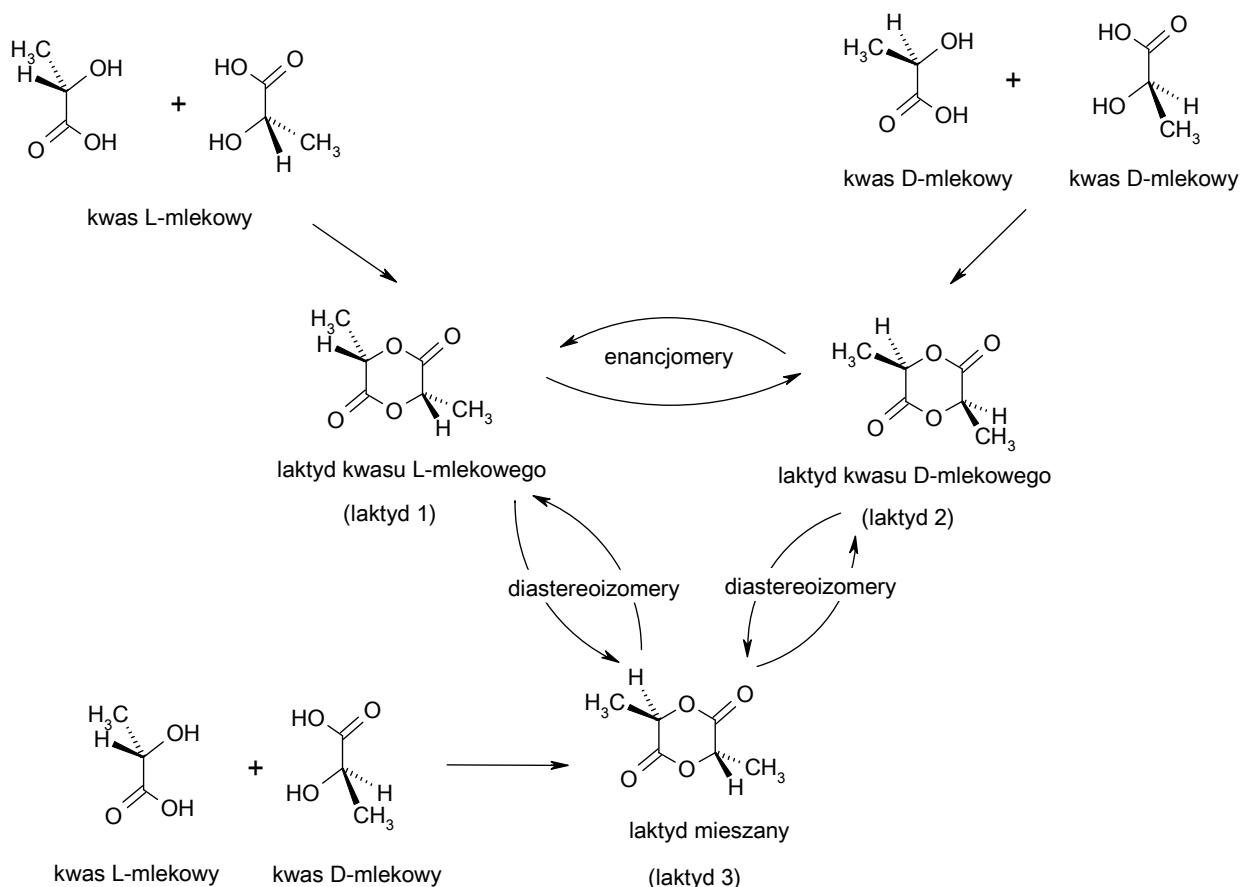
- c. Warunki zadania spełniają te aldoheksozy, z których w wyniku redukcji powstaje polialkohol mający płaszczyzną symetrii lub środkiem symetrii, a więc nieczynny optycznie.
- e. Z danych w zadaniu obliczamy, że wzór sumaryczny produktów **C**, **D** i **C1** to $C_6H_8O_4$. Kwas mlekowy ma 3 atomy węgla, zatem **C**, **D** i **C1** to produkty reakcji dwóch cząsteczek kwasu mlekowego ze sobą, przebiegających z wydzieleniem wody, co wiadomo z treści zadania).

Wiadomo, że kwasy karboksylowe, które mają w łańcuchu grupę hydroksylową mogą tworzyć laktony. Lakton utworzony w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji kwasu mlekowego miałby pierścień trójczłonowy, byłby on zatem bardzo nietrwały. Jeśli natomiast reakcja przebiegnie pomiędzy dwiema cząsteczkami kwasu mlekowego, tworzy się bardzo trwały (bo o pierścieniu 6-cio członowym) laktyd:



Produkty **C**, **D** oraz **C1** są zatem izomerycznymi laktydami i mogą różnić się jedynie stereochemią.

fig. W wyniku tworzenia laktydu w racemacie kwasu mlekowego, cząsteczki o konfiguracjach D i L będą reagowały ze sobą losowo, tak więc w mieszaninie powstaną trzy produkty (w stosunkach 1:1:2): laktyd utworzony z dwóch cząsteczek kwasu L-mlekowego, laktyd utworzony z dwóch cząsteczek kwasu D-mlekowego, oraz laktyd mieszany:



Laktydy 1 i 2 są względem siebie **enancjomerami**, które nie różnią się właściwościami fizykochemicznymi z wyjątkiem kierunku skręcania wiązki światła spolaryzowanego, ale badacz nie dysponował polarymetrem, więc nie mógł ich na tej podstawie odróżnić od siebie. Bez polarymetru trudno też byłoby mu stwierdzić czy ma do czynienia z czystym enancjomerem, czy też mieszaniną enancjomerów (choć czasem jest to możliwe, gdyż racemiczna mieszanina enancjomerów może np. różnić się temperaturą topnienia od czystych

enancjomerów). Tak więc nawet jeśli oba laktydy 1 i 2 powstają w reakcji, to badacz nie jest w stanie ich odróżnić, czy rozdzielić prostymi technikami chromatograficznymi, więc identyfikuje je jako jeden produkt.

Laktyd 3 jest natomiast **diastereoizomerem** laktydów 1 i 2, więc może różnić się od nich właściwościami wymienionymi w zadaniu. W przyrodzie bardzo często zdarza się, że tylko jeden stereoizomer danego związku jest substratem dla enzymu. Znane są również procesy, w których jeden stereoizomer jest substratem, a drugi inhibitorem tego samego enzymu.

Punktacja:

<i>a.</i>	Za poprawny wzór każdego z alkoholi (gdy struktury są poprawne, ale alkohole przypisane nieprawidłowo w sumie 1 pkt.)	2×1,5 pkt. = 3,0 pkt.
	Za wyjaśnienie przyczyny różnicy w czynności optycznej alkoholi A1 i B1	1,0 pkt.
<i>b.</i>	Za poprawne wzory obu aldoheksoz łącznie (gdy struktury są poprawne ale aldoheksozy przypisane nieprawidłowo 0 pkt)	1,0 pkt.
<i>c.</i>	Za poprawne wzory dwóch spośród 6 zamieszczonych powyżej aldoheksoz	2×1,0 pkt.= 2,0 pkt.
<i>d.</i>	Za poprawny wzór klinowy kwasu L-mlekowego Za poprawne określenie konfiguracji absolutnej	1,0 pkt. 1,0 pkt.
<i>e.</i>	Za podanie wzoru sumarycznego produktu ogrzewania kwasu mlekowego Za podanie wzoru strukturalnego tego produktu (bez uwzględnienia stereochemii)	1,0 pkt. 2,0 pkt.
<i>f.</i>	Za stwierdzenie, że szczep 2 produkuje czysty kwas L-mlekowy Za uzasadnienie	1,0 pkt. 1,0 pkt.
<i>g.</i>	Za podanie, czym są produkty C , C1 i D z uzasadnieniem	3×1,0 pkt. = 3,0 pkt.
<i>h.</i>	Za podanie wzorów stereochemicznych związków C1 i D	2×1,5 pkt. = 3,0 pkt.
	RAZEM:	20 pkt.