



ETAP II

31.01.2020

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Sila jonowa a równowagi w roztworach wodnych

Czynniki wpływające na równowagi jonowe w rzeczywistych roztworach mogą być bardzo złożone i przez to trudne do precyzyjnego opisu. Porównanie rozważań teoretycznych z wynikami doświadczalnymi pozwala na opracowanie odpowiednich modeli, ułatwiających nam zrozumienie przyczyn różnic między wyidealizowanymi i rzeczywistymi roztworami soli.

Jednym z czynników wpływających na złożoność opisu równowag jonowych w roztworach wodnych mocnych elektrolitów są oddziaływania elektrostatyczne między jonami rozpuszczonej i zdysocjowanej soli, których ilościową miarą w teorii Debye'a-Hückela jest tzw. moc jonowa roztworu I . Decyduje ona o współczynnikach aktywności jonów w sposób, który dla rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów ($I < 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) może być wyrażony uproszczoną zależnością (granicznym prawem Debye'a-Hückela):

$$-\log_{10} f_X = A z_X^2 \sqrt{I}$$

gdzie symbol A oznacza stałą charakterystyczną dla rozpuszczalnika, dla wody przyjmującą wartość 0,509 (w temperaturze 298,15 K). W związku z tym wyrażenia na stałe termodynamiczne (takie jak np. iloczyn rozpuszczalności) powinny być zapisywane z użyciem aktywności poszczególnych indywiduów, a nie ich stężeń, w celu zachowania niezależności tych stałych od stężeń poszczególnych substancji, a zachowania jedynie ich zależności od temperatury.

Gwoli ścisłości należy zaznaczyć, iż współczynników aktywności poszczególnych jonów obliczonych zgodnie z modelem teoretycznym nie można zweryfikować doświadczalnie – możliwe jest tylko wyznaczenie średniego współczynnika aktywności dla wszystkich jonów obecnych w roztworze.

Polecenia:

- (1 m.) Zakładając stosowalność granicznego prawa Debye'a-Hückla, wyraż aktywność jonu X o stężeniu $[X]$ w funkcji danej siły jonowej roztworu I .
- (3 m.) Oblicz stężenia roztworów chlorku sodu, azotanu(V) baru i heksacyjanożelazianu(II) potasu, jeżeli każdy z nich charakteryzuje się siłą jonową równą $0,0009 \text{ mol dm}^{-3}$.
- (6 m.) Oblicz współczynniki aktywności oraz aktywność jonów sodu, baru i heksacyjanożelazianu(II) w roztworach opisanych w podpunkcie **b**.

d. (2 m.) Heksacyjanożelazian(II) cynku charakteryzuje się iloczynem rozpuszczalności wynoszącym $K_{so} = 2,10 \cdot 10^{-16}$. Zakładając dwa modele rozwiązywania – z użyciem stężeń oraz aktywności, oblicz odpowiednio minimalne stężenie i minimalną aktywność jonów cynku, dla których rozpoczyna się wytrącanie osadu pod wpływem dodawania soli cynku do roztworu heksacyjanożelazianu(II) z podpunktu *b*. Załóż, że dodatek jonów cynku nie zmieni siły jonowej roztworu i jego objętości.

W podpunkcie *d*. założono, iż dodatek jonów cynku nie zmieni znacząco siły jonowej roztworu, co upraszcza obliczenia. Warto jednak zauważyć, że nie zawsze takie założenia są możliwe.

Do roztworu chlorku baru o stężeniu $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ dodawano siarczan(VI) sodu o takim stężeniu, że wpłynęło to znacząco na siłę jonową roztworu, nie zmieniając praktycznie jego objętości.

e. (2 m.) Wiedząc, że możliwe jest skorzystanie z granicznego prawa Debye'a-Hückla, wyprowadź równanie, w którym jedyną niewiadomą będzie stężenie jonów siarczanowych(VI) odpowiadające sytuacji, gdy iloczyn aktywności jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} zrówna się z iloczynem rozpuszczalności siarczanu(VI) baru ($K_{so} = 1,00 \cdot 10^{-10}$).

f. (2 m.) W roztworach rozpuszczalnych soli srebra(I) oraz wapnia wytrącano osady dodając do nich w nadmiarze, odpowiednio, roztwory chlorku sodu i węglanu sodu. Mimo uwzględnienia aktywności, obliczone teoretycznie rozpuszczalności były mniejsze niż obserwowana w rzeczywistości rozpuszczalność obu trudnorozpuszczalnych soli. Wyjaśnij, co może być przyczyną zaistniałego zjawiska, osobno dla każdego z dwóch przypadków.

ZADANIE 2

Piryt

Piryt jest szeroko rozpowszechnionym minerałem, będącym surowcem do otrzymywania dwutlenku siarki i surówki żelaza. Ze względu na swoją barwę nazywany jest „złotem głupców”. Piryt tworzy kryształy regularne o typie strukturalnym NaCl. W strukturze tego związku jony żelaza obsadzają pozycje jonów sodowych i tworzą regularną sieć najgęstszej upakowania. Warstwy o najgęstszym upakowaniu kul ułożone są w sekwencji ABCABC i obsadzają płaszczyzny sieciowe opisane wskaźnikami Millera (1 1 1). Atomy żelaza w pirycie występują jako niskospinowe, dwudodatnie jony i każdy z nich otoczony jest sześcioma atomami siarki. Środki ciężkości anionów leżą w pozycjach jonów chlorkowych i są ułożone skośnie w stosunku do krawędzi komórki elementarnej. Każdy atom siarki ma w swoim najbliższym otoczeniu trzy jony żelaza. Piryt bardzo często występuje jako faza niestechiometryczna, w której występuje deficyt siarki. Wakancje atomów siarki w sieci krystalicznej (czyli defekty punktowe sieci krystalicznej, będące wynikiem nie obsadzonej pozycji atomu siarki) powodują zmianę koordynacji części atomów żelaza i w dużym stopniu wpływają na właściwości fizyczne takiej fazy. Gęstość stechiometrycznego pirytu, wyznaczona na podstawie danych strukturalnych, wynosi $5,000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Stosując metodę wzrostu kryształów z fazy gazowej przy pomocy transportu chemicznego (CVT) otrzymano izometryczne monokryształy związku **P1** o średnicy kilku milimetrów. Refleksy widoczne na dyfraktogramie proszkowym przypisano do fazy pirytu. Na zmierzonym obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano przesunięcie wszystkich refleksów ku wyższym kątom 2θ w porównaniu z wzorcowym obrazem dyfrakcyjnym. W zakresie kątów 2θ do 50° występowało pięć refleksów przy kątach: $28,55^\circ$, $33,09^\circ$, $37,13^\circ$, $40,82^\circ$ i $47,50^\circ$ (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Próbkę sproszkowanego związku **P1** o masie 349 mg umieszczono w zlewce, dodano 6 cm^3 roztworu bromu w czterochlorku węgla (o stężeniu 40% obj.) i pozostawiono pod przykryciem. Następnie do roztworu dodano 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego(V) i ogrzewano zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym przez około godzinę, po czym odparowano zawartość zlewki praktycznie do sucha. Po ostudzeniu dodano 50 cm^3 wody, splukano ścianki zlewki oraz szkiełko zegarkowe, a następnie do zlewki dodawano roztwór amoniaku o stężeniu 25% aż do uzyskania zasadowego odczynu roztworu. Uzyskany roztwór z osadem przesączono na sączku. Roztwór poddano analizie jakościowej i zidentyfikowano w nim, m.in. jony bromkowe oraz siarczanowe(VI). Osad bardzo dokładnie przemyto i wysuszono, a następnie wyprażono go w temperaturze $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa produktu prażenia wyniosła 240 mg.

Polecenia:

- a.* (1 m.) Podaj wzór sumaryczny pirytu.
- b.* (1 m.) Narysuj wzór elektronowy anionu występującego w pirycie.
- c.* (3 m.) Narysuj komórkę elementarną pirytu i zaznacz w niej położenia jonów żelaza(II).
- d.* (4 m.) Oblicz parametry komórki elementarnej kryształu pirytu (wynik podaj z dokładnością do $0,001 \text{ \AA}$).
- e.* (3 m.) Wyznacz odległości pomiędzy warstwami obsadzonymi jonami żelaza o najgęstszym upakowaniu kul, ułożonych w sekwencji ABCABC.
- f.* (3 m.) Wyjaśnij, dlaczego jony żelaza(II) występujące w stechiometrycznym pirycie są diamagnetyczne.
- g.* (2 m.) Podaj zbilansowane równanie półokwowej reakcji utleniania (w formie jonowej) zachodzącej podczas roztwarzania pirytu za pomocą mieszaniny bromu i kwasu azotowego(V).
- h.* (3 m.) Ustal stechiometrię związku **P1**. Przedstaw odpowiednie obliczenia.
- i.* (3 m.) Oblicz, ile atomów siarki znajduje się w kryształce związku **P1** o pokroju sześciangu i długości krawędzi $5,0 \text{ mm}$.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ oraz następujące wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): H – 1,008; O – 16,00; S – 32,06; Fe – 55,84

ZADANIE 3

Wyznaczanie średniej masy molowej polistyrenu z pomiarów lepkości

Lepkość to wielkość, która określa odporność płynu (np. roztworu) na odkształcenie. Im wyższa lepkość, tym płyn ulega trudniej odkształceniu/przeptywowi. Na podstawie pomiarów lepkości można wyznaczyć lepkościowo średnią masę molową polimeru M_η od której zależą jego właściwości użytkowe.

Związek pomiędzy lepkością a średnią masą molową M_η (wyrażoną w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) opisuje równanie:

$$\eta_{\text{lim}} = K (M_\eta)^\alpha, \quad (1)$$

gdzie: η_{lim} to lepkość graniczna, K i α to parametry zależne od rozpuszczalnika i polimeru.

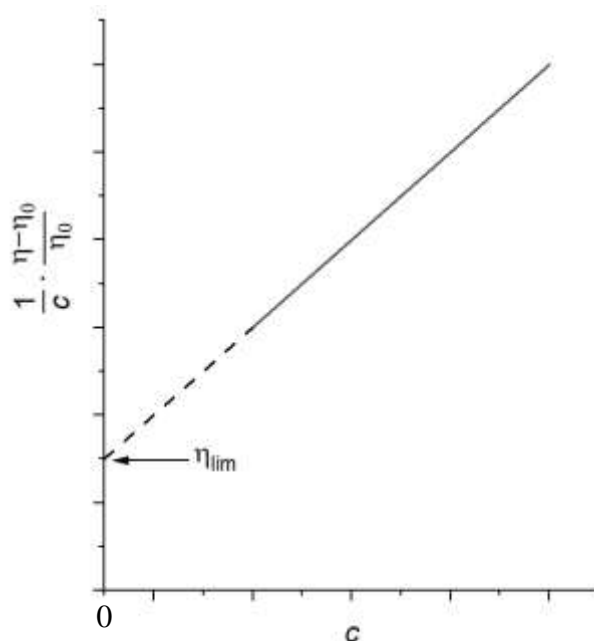
Na lepkość graniczną roztworu polimeru ma wpływ struktura, jaką przyjmuje on w roztworze, którą opisuje parametr α . Dla polimerów w formie prostych łańcuchów/pałeczek (np. dla polimerów jonowych, oddziaływania pomiędzy grupami bocznymi łańcucha mogą powodować wyprostowanie łańcucha głównego polimeru) jego wielkość wynosi 2, a jeżeli przyjmie on formę kłęбка zupełnie nie oddziałującego z otoczeniem, to wielkość ta spadnie do 0. Jeżeli $\alpha = 0,5$, to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polimeru oraz pomiędzy cząsteczką polimeru i rozpuszczalnikiem równoważą się. Dla $\alpha \approx 0,8$ (np. dla roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w $T=30^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,735$) oddziaływania polimeru z rozpuszczalnikiem przeważają nad oddziaływaniami pomiędzy segmentami łańcucha polimeru, w związku z czym cały łańcuch polimeru ulega solwatacji.

Lepkość graniczną wyznacza się z zależności lepkości roztworu η od stężenia polimeru c (Rys.1):

$$\eta_{\text{lim}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right), \quad (2)$$

gdzie η_0 to lepkość czystego rozpuszczalnika, $\eta(c)$ to lepkość roztworu polimeru o stężeniu c , a wielkość $\frac{\eta(c)}{\eta_0}$ nosi nazwę lepkości względnej (wielkość bezwymiarowa).

Polistyren jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych. Wraz ze zwiększaniem masy molowej polistyrenu rośnie jego wytrzymałość na rozciąganie, twardość i odporność na uderzenie. Szeroko rozpowszechnionymi rodzajami polistyrenu są: polistyren ogólnego przeznaczenia (GPPS) oraz polistyren spienialny (EPS). Masa cząsteczkowa spienialnego polimeru styrenowego osiąga nawet $400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i jest ona o około $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mniejsza od masy cząsteczkowej polistyrenu ogólnego przeznaczenia.



Rys. 1 Wyznaczanie lepkości granicznej.

Polecenia:

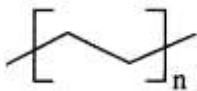
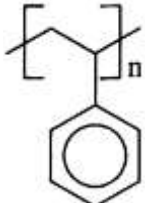
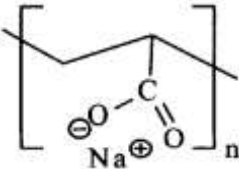
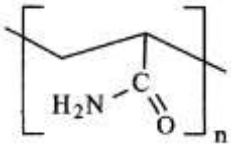
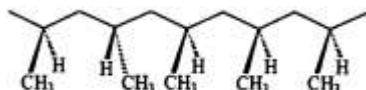
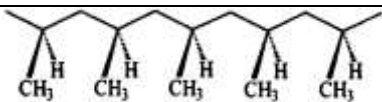
- a. (5 m.) Na podstawie danych z Tabeli 1, oblicz wartość parametru $\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right)$ dla każdego z podanych stężeń polistyrenu rozpuszczonego w toluenie. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tabela 1. Lepkość względna roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C .

stężenie polistyrenu w g/cm^3	lepkość względna roztworu
0,001	1,047
0,002	1,097
0,005	1,263
0,007	1,389
0,010	1,598

- b. (3 m.) Wyznacz lepkość graniczną dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C korzystając z linijki, arkusza odpowiedzi i wyników uzyskanych w punkcie a. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- c. (3 m.) Dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C parametry K i α wynoszą odpowiednio $0,0088 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,750$. Korzystając z tych danych oraz z lepkości granicznej otrzymanej w punkcie b., oblicz lepkościowo średnią masę molową polistyrenu. Wynik podaj w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ z dokładnością do pełnych tysięcy.
- d. (3 m.) Parametry K i α zależą od temperatury. Wiedząc, że dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 20°C parametry K i α wynoszą odpowiednio $0,0122 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,722$, oblicz lepkość graniczną polimeru o lepkościowo średniej masie molowej obliczonej w punkcie c. w temperaturze 20°C . Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- e. (3 m.) Zależność (1) spełniona jest w ograniczonym zakresie mas molowych polimeru. Wykreśl zależność logarytmu lepkości granicznej od logarytmu lepkościowo średniej masy molowej roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w temperaturze 30°C wiedząc, że:
- dla $M_\eta = 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lepkość graniczna wynosi $\eta_{\text{lim}} = 14 \text{ cm}^3/\text{g}$,
 - jeżeli $M_\eta \leq 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polistyrenu oraz pomiędzy cząsteczką polistyrenu i tetrahydrofuranem równoważą się (oraz $K = 0,10$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów),
 - dla większych wartości M_η niż $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ cały łańcuch polistyrenu ulega solwatacji przez tetrahydrofuran (oraz $K = 0,01$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów).
- f. (9 m.) Określ, który polimer z każdej z podanej w Tabeli 2. pary, będzie miał większą lepkość graniczną lub podaj, że lepkość graniczna będzie niemal taka sama. Odpowiedź uzasadnij. Załóż taki sam stopień polimeryzacji dla obu polimerów z danej pary.

Tabela 2. Lista polimerów

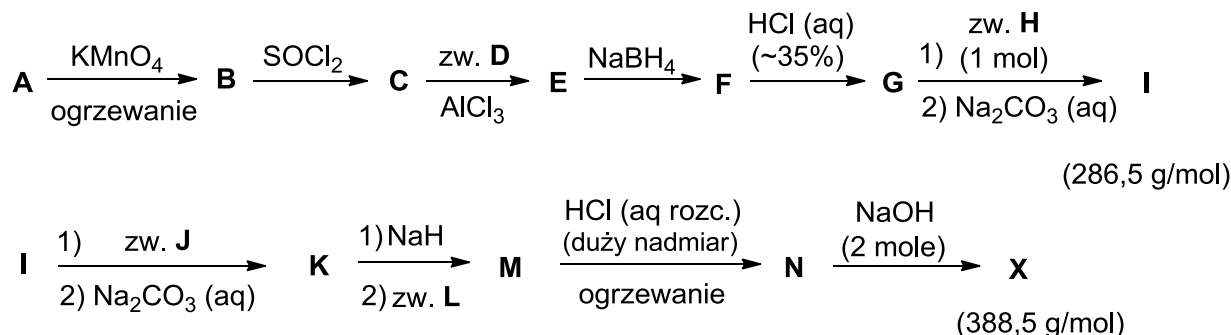
	Polimer 1	Polimer 2	Uwagi
1.	 <p>polietylen</p>	 <p>polistyren</p>	
2.	 <p>poliakrylan</p>	 <p>poliakrylamid</p>	Przyjmij, że parametr K ma zbliżoną wartość dla obu roztworów polimerów. Polimery rozpuszczone w wodnym roztworze NaCl.
3.	 <p>ataktyczny polipropylen (losowe ułożenie grup łańcucha bocznego)</p>	 <p>izotaktyczny polipropylen (grupy łańcucha bocznego po jednej stronie łańcucha głównego polimeru)</p>	$\alpha \approx 0,8$

ZADANIE 4

Wieloetapowa synteza związku farmakologicznie aktywnego

Związek **X** jest substancją aktywną obecną w kilku lekach o działaniu przeciwhistaminowym, stosowanych w łagodzeniu objawów chorób o podłożu alergicznym. Zazwyczaj w farmaceutykach występuje pod postacią soli **N**, w formie racemicznej lub jako enancjomer o konfiguracji absolutnej *R*.

Związek **X** ma masę molową $388,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i zawiera $64,86\%_{\text{mas}}$ węgla, $6,44\%_{\text{mas}}$ wodoru, $7,21\%_{\text{mas}}$ azotu, a resztę stanowi chlor i tlen. Jego strukturę można przedstawić w formie jonu obojnego. Racemiczny **X** został otrzymany w wyniku wieloetapowej syntezy przedstawionej na poniższym schemacie, rozpoczynającej się od utlenienia związku **A**.



Stosowane skróty: aq – roztwór wodny; zw. – związek

Związek **A** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze chlor, który stanowi $28,06\%_{\text{mas}}$. W jego widmie ^{13}C NMR widocznych jest 5 sygnałów, natomiast masa molowa nie przekracza $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W wyniku utleniania **A** za pomocą KMnO_4 powstaje związek **B**, w którym zawartość chloru wynosi $22,68\%_{\text{mas}}$.

Związek **D** to węglowodór o temperaturze wrzenia poniżej 100 °C, w którego widmach ^1H i ^{13}C NMR widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **H** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze azot, który stanowi 32,56% jego masy. W widmie ^{13}C NMR tego związku widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **I** powstaje w wyniku reakcji równomolowych ilości **G** i **H**, a następnie przemycia mieszaniny reakcyjnej wodnym roztworem węglanu sodu. Masa molowa **I** wynosi $286,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Związek **J** ma wzór sumaryczny $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$.

Związek **L**, którego masa molowa wynosi $122,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zawiera chlor i może być otrzymany z **J** w wyniku utleniania za pomocą nadmiaru CrO_3 , a następnie reakcji z etanolem wobec stężonego kwasu siarkowego.

Polecenia:

a. (10 m.) Podaj wzory sumaryczne związków **X**, **A**, **B**, **H** i **I**.

b. (30 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **N** oraz związku **X**.

A, **D**, i **H** ($3 \times 3\text{m} = 9\text{m}$), **B**, **E**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **N**, i **X** ($9 \times 2\text{m} = 18\text{m}$), **C**, **F** i **G** ($3 \times 1\text{m} = 3\text{m}$)

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

C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

ZADANIE 5

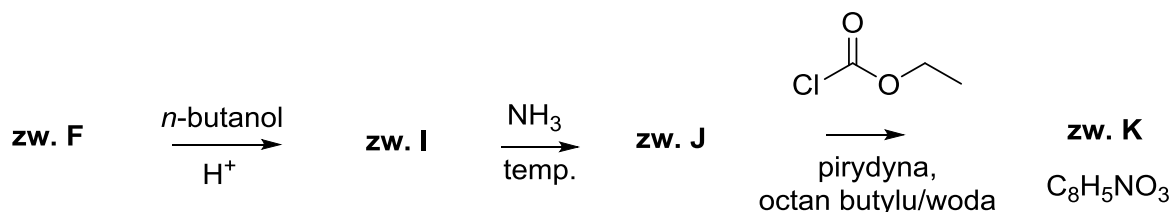
Od fajerwerków do leków przeciwbakteryjnych

Mimo że głównymi składnikami fajerwerków są związki nieorganiczne, materiały te zawierają również związki organiczne, które eksplodując wydają charakterystyczne dźwięki. Niektóre z tych związków organicznych są powszechnie wykorzystywane w syntezie substancji farmaceutycznie czynnych.

Związki **A**, **B**, **C** oraz **D** to typowe organiczne składniki fajerwerków zbudowane z węgla, wodoru i tlenu, a w niektórych przypadkach również azotu oraz metali alkalicznych. Masy molowe tych związków zawierają się pomiędzy 150 a $250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

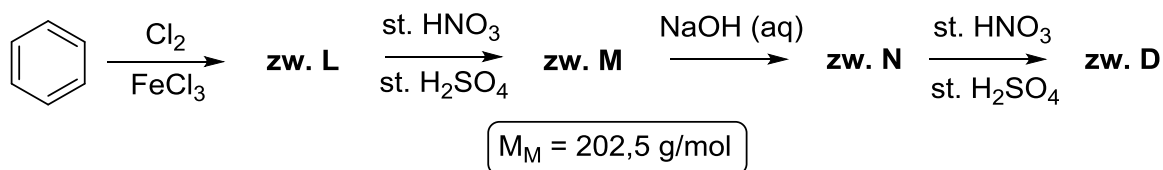
Związek **A**, zbudowany w 49,42% z węgla i 3,56% wodoru, jest związkiem pochodzenia roślinnego, występującym samodzielnie lub jako składnik tanin. Związek ten posiada cztery grupy funkcyjne mogące pełnić funkcję donora wiązania wodorowego, a w roztworach wodnych wykazuje właściwości słabego kwasu trójprotonowego ($\text{p}K_{\text{a}1} = 4,26$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 8,7$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 11,45$). Ogrzewanie związku **A** powoduje odłączenie cząsteczki niepalnego gazu, co wiąże się ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej o 25,8 % i prowadzi do utworzenia 1,2,3-trójpodstawionego związku aromatycznego. Wiadomo również, że związki **A** i **D** posiadają taką samą liczbę podstawników w pierścieniu aromatycznym oraz po jednej płaszczyźnie symetrii prostopadłej do pierścienia.

Związki B i C to sole o różnej masie cząsteczkowej, ale takiej samej masie nominalnej (czyli masie cząsteczkowej zaokrąglonej do liczby całkowitej). **Związek B**, złożony w 52,51%_{mas} z węgla, 3,15%_{mas} wodoru i 29,98%_{mas} tlenu, jest solą **związku F**. **Związek F** poddany reakcji z bezwodnikiem octowym w obecności kwasu fosforowego(V) prowadzi do powstania **związku G**, stosowanego jako lek przeciwbólowy i przeciwzapalny. Reakcja **związku F** z kwasem azotowym (V) w obecności kwasu octowego, a następnie redukcja głównego produktu tej reakcji za pomocą wodoru w obecności Pd/C, prowadzi do 1,2,4-postawionego **związku H**, który jest stosowany w leczeniu zapaleń dróg jelitowych. Natomiast poddanie **związku F** sekwencji reakcji przedstawionej na Rys. 1 prowadzi do dwupierścieniowego **związku K** o właściwościach przeciwbakteryjnych. O **związku C** wiadomo, że zawiera w swej budowie pierścień 6-członowy, złożony jest w 52,5% z węgla i jest solą związku, który posiada tylko jedną grupę funkcyjną zawierającą heteroatomy.



Rys. 1

Związek D jest silnym kwasem ($pK_a < 1$), który można otrzymać z benzenu w czteroetapowej sekwencji reakcji (Rys. 2).



Rys. 2

Polecenia:

- (8 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- (5 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **G**, **H**, **I**, **J**, **K**.
- (3 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **L**, **M**, **N**.
- (2 m.) Biorąc pod uwagę własności kwasowo-zasadowe związku **A** opisane w zadaniu, narysuj najbardziej prawdopodobną formę protonacyjną tego związku w roztworze wodnym o (i) pH wynoszącym 6,5 oraz (ii) 12,2.
- (2 m.) Narysuj ponownie związek **D** i wskaż grupę funkcyjną odpowiadającą za jego właściwości kwasowe. Wyjaśnij przyczynę tak dużej kwasowości.

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

C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

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