

50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Bratysława i Praga, 19-29 lipca 2018 r.



ZADANIA TEORETYCZNE

Stałe fizyczne i równania

Stała Avogadra:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Prędkość światła:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Stała Plancka:	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Stała Faradaya:	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Ciśnienie standardowe:	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Normalne (atmosferyczne) ciśnienie:	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero skali Celsjusza:	$273,15 \text{ K}$
Masa elektronu:	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Ujednolicona jednostka masy atomowej:	$u = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ångström:	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Elektronowolt:	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Wat:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$

Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Pierwsza zasada termodynamiki:	$\Delta U = q + W$
Moc urządzenia elektrycznego:	$P = UI$

	gdzie U - napięcie, I – prąd elektryczny
Entalpia:	$H = U + pV$
Entalpia swobodna (swobodna energia Gibbsa):	$G = H - TS$
	$\Delta G^0 = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^0$
	$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
Iloraz reakcji Q dla reakcji $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$:	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Zmiana entropii:	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ gdzie q_{rev} jest efektem cieplnym procesu odwracalnego
Wymiana ciepła dla c_m niezależnego od temperatury	$\Delta q = nc_m \Delta T$ gdzie c_m – molowa pojemność cieplna
Równanie Van 't Hoffa:	$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Równanie Hendersona–Hasselbalcha:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$
Równanie Nernsta–Petersona:	$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$
Energia fotonu:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zależność między E w eV i w J:	$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/C}$
Prawo Lamberta–Beera:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon lc$
Liczba falowa:	$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
Masa zredukowana μ cząsteczki AX:	$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$
Energia oscylatora harmonicznego:	$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$

Równanie Arrheniusa:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Równania kinetyczne w formie całkowej:

zerowego rzędu:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

pierwszego rzędu:

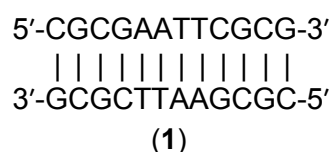
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

drugiego rzędu:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Zadanie 1. DNA

Sekwencje palindromiczne to interesująca klasa DNA. W palindromicznej podwójnej nici DNA (*double-stranded* DNA, dsDNA), sekwencja w jednej nici odczytywana w kierunku 5'→3' jest taka sama, jak odczytywana w kierunku 5'→3' nici komplementarnej. Zatem palindromiczny DNA składa się z dwu identycznych nici, wzajemnie komplementarnych. Przykładem jest tzw. dodekanukleotyd Drewa–Dickersona (1):



1.1 Ile jest różnych palindromicznych dodekanukleotydów dwuniciowego DNA (tzn. dsDNA z dwunastoma parami zasad)?

1.2 Ile jest różnych palindromicznych undekanukleotydów dwuniciowego DNA (tzn. dsDNA z jedenastoma parami zasad)?

Temperaturę topnienia dsDNA, T_m , definiuje się jako temperaturę, w której 50% oryginalnej ilości podwójnych nici DNA ulega dysocjacji na pojedyncze nici.

1.3 Rozważ dodekanukleotyd Drewa-Dickersona (1). Załóż, że para zasad nukleinowych G-C ma większy wkład do trwałości podwójnej struktury (dupleksu) niż para A-T. Jakie jest prawdopodobieństwo, że jego T_m wzrośnie, gdy pojedyncza, losowo wybrana para zasad zostanie zastąpiona przez parę G-C?

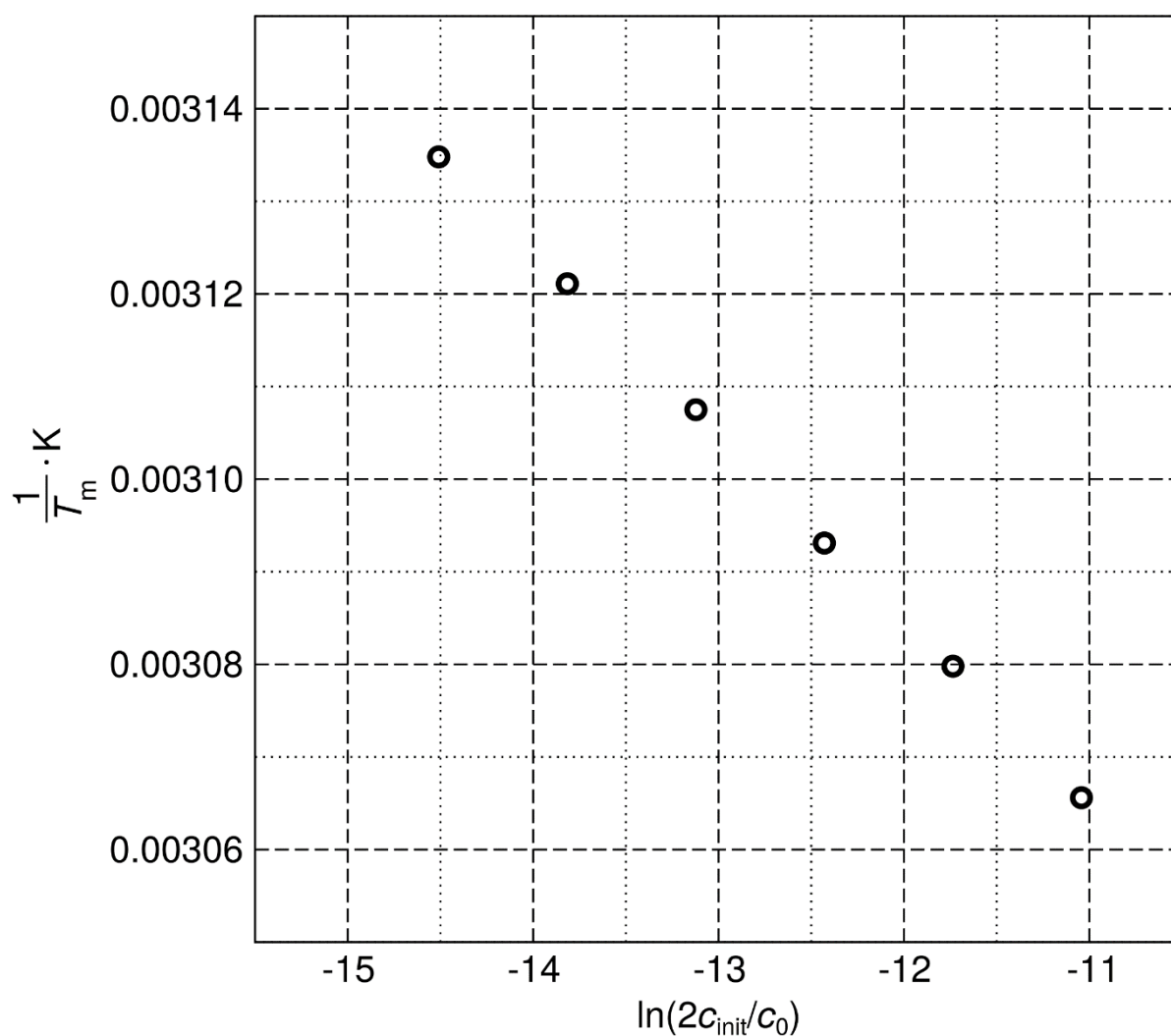
Przeanalizujmy termodynamiczną charakterystykę tworzenia podwójnej helisy DNA z pojedynczych nici i jej zależność od długości DNA i od temperatury. Stała równowagi asocjacji pojedynczych nici z wytworzeniem dsDNA jest różna dla palindromicznego i nie-palindromicznego dsDNA. Roztwór dsDNA o początkowym stężeniu $c_{\text{init}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ogrzano do temperatury T_m , w której osiągnięty został stan równowagi.

1.4 Oblicz wartość stałej równowagi reakcji **asocjacji** pojedynczych nici w temperaturze T_m , dla zarówno nie-palindromicznego, jak i palindromicznego

Dla pewnego zakresu warunków eksperymentalnych oszacowano średnie wkłady pojedynczych nici do entalpii swobodnej (energii Gibbsa) ich asocjacji z wytworzeniem dsDNA. Wynoszą one: $-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ na jedną parę G–C oraz $-1,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ na jedną parę A–T obecną w dsDNA.

- 1.5 Ile par zasad znajduje się w **najkrótszym** oligonukleotydzie dsDNA, którego temperatura T_m jest wyższa od 330 K? Dla tej wartości T_m rozważ następujące wartości stałej równowagi asocjacji pojedynczych nici z wytworzeniem dsDNA: $K_{np} = 1,00 \times 10^6$ dla nie-palindromicznego dsDNA, $K_p = 1,00 \times 10^5$ dla palindromicznego dsDNA. Jaki jest najkrótszy oligonukleotyd – palindromiczny czy nie-palindromiczny?

Na zakończenie odłożmy uproszczone wyobrażenie o parach zasad, mających indywidualny wkład do **asocjacji** nici DNA. Można uważać, że entalpia swobodna (energia Gibbsa) tego procesu zależy bezpośrednio od temperatury. Na poniższym rysunku pokazana jest zależność odwrotności T_m dodekanukleotydu Drewa–Dickersona (1) od logarytmu początkowego stężenia duplexu c_{init} . (Uwaga: wprowadzone zostało standardowe stężenie $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.)



$c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0,25	0,50	1,00	2,0	4,0	8,0
T_m / K	319,0	320,4	321,8	323,3	324,7	326,2

1.6 Oblicz standardową entalpię ΔH° i standardową entropię ΔS° asocjacji pojedynczych nici DNA do palindromicznego, dwuniciowego dodekanukleotydu Drewa-Dickersona (1). Załóż, że ΔH° i ΔS° nie zależą od temperatury

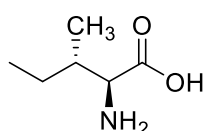
Zadanie 2. Repatriacja szczątków w średniowieczu

W temperaturze otoczenia racemizacja jest procesem powolnym. Z tego powodu może znaleźć zastosowanie do datowania obiektów biologicznych, a nawet do śledzenia ich historii termicznej. Rozważmy jako przykład L-izoleucynę (L-Ile) (kwas (2S,3S)-2-amino-3-metylopentanowy). Ulega on izomeryzacji na atomie węgla α z wytworzeniem kwasu (2R,3S)-2-amino-3-metylopentanowego, znanego także jako D-*allo*-izoleucyna. Ze względu na to, że zmianie ulega konfiguracja tylko na jednym z dwóch centrów stereogenicznych, proces ten określany jest raczej jako epimeryzacja niż racemizacja.

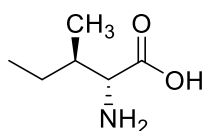
2.1 Wskaż wszystkie prawdziwe stwierdzenia:

- ☐ D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują te same wartości optycznej skręcalności właściwej, ale różnią się temperaturami topnienia.
- ☐ D-*allo*-izoleucyna wykazuje tę samą bezwzględną wartość optycznej skręcalności właściwej, co L-izoleucyna, ale z przeciwnym znakiem. Temperatura topnienia jest taka sama dla obu izomerów.
- ☐ D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej, ale charakteryzują się taką samą temperaturą topnienia.
- ☐ D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej i różne wartości temperatury topnienia.
- ☐ D-*allo*-izoleucyna nie jest optycznie czynna.

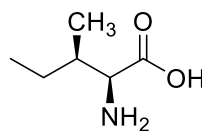
2.2 Do każdego stereoizomeru izoleucyny przypisz odpowiednie absolutne konfiguracje.



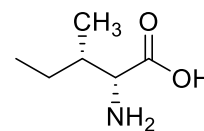
A



B



C



D

2S,3R (L-*allo*-izoleucyna)

2R,3S (D-*allo*-izoleucyna)

2S,3S (L-izoleucyna)

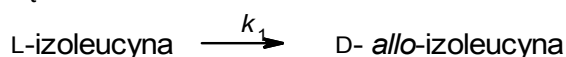


2R,3R (D-izoleucyna)

2.3 Stała równowagi K_{ep} epimeryzacji L-izoleucyny ma wartość 1,38 (w 374 K). Przyjmując wartość molowej entalpii swobodnej (swobodnej energii Gibbsa) L-izoleucyny: $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, wyznacz swobodne energie Gibbsa dla wszystkich struktur **A–D** z pytania 2.2, dla 374 K.

2.4 Jeśli uwzględnimy stereoizomerię z udziałem wszystkich centrów stereogenicznych, to jaka jest maksymalna możliwa liczba stereoizomerów tripeptydu: Ile-Ile-Ile?

Na początku procesu epimeryzacji możemy pominąć reakcję odwrotną. Jego przebieg podlega wtedy kinetyce pierwszego rzędu:



W 374 K wartość stałej szybkości wynosi $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, a w 421 K: $k_1(421 \text{ K}) = 1,18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

W poniższych obliczeniach użyj następujących skrótów: stężenie L-izoleucyny oznacz jako [L], a stężenie D-*allo*-izoleucyny jako [D].

Można zdefiniować wielkość *de* (nadmiar diastereomeryczny):

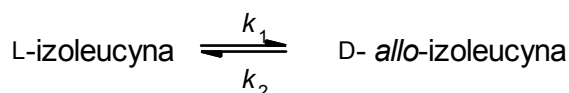
$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 Przyjmijmy, że L-izoleucyna była gotowana przez 1943 godziny w temp. 374 K. Ile wynosi wartość *de* (z dokładnością do trzech cyfr znaczących) dla L-izoleucyny:

a) przed gotowaniem i b) po zakończeniu gotowania?

2.6 Ile czasu potrzeba na przemianę 10% L-izoleucyny w D-*allo*-izoleucynę w 298 K?

W rzeczywistości reakcja odwrotna nie może zostać pominięta. Poprawny schemat kinetyczny przedstawia równanie:



Oznaczmy odchylenie stężenia od wartości równowagowej $[L]_{eq}$ jako:

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

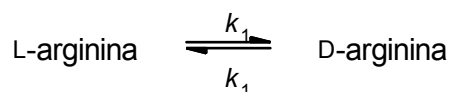
Można wykazać, że *x* zmienia się w czasie zgodnie z poniższym równaniem:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

gdzie *x*(0) oznacza odchylenie od wartości równowagowej dla *t* = 0 h.

2.7 Przyjmijmy, że roztwór $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ L-izoleucyny był gotowany przez 1943 godzin w temp. 374 K. Stała szybkości reakcji z lewa na prawo wynosi $k_1(374 \text{ K}) = 9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, a K_{ep} epimeryzacji L-izoleucyny wynosi 1,38 (w 374 K). W poniższych obliczeniach użyj następujących skrótów: stężenie L-izoleucyny oznacz jako [L], a stężenie D-*allo*-izoleucyny jako [D]. Oblicz (z dokładnością do trzech cyfr znaczących) a) $[L]_{\text{eq}}$, (b) nadmiar diastereomeryczny (*de*) po zakończeniu gotowania.

Aminokwasy o pojedynczym centrum chiralnym ulegają racemizacji, np. racemizacji ulega L-arginina:



Zmiany stężeń w czasie opisane są równaniem:

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

W wyrażeniu tym [D] i [L] oznaczają stężenia D- i L-argininy w czasie t , k_1 jest stałą szybkości, wartość parametru C jest zależna od stężeń początkowych.

Święty Cesarz Rzymski Lotar III zmarł podczas podróży na Sycylię w roku 1137. Dla ułatwienia repatriacji szczątków, jego ciało niezwłocznie po śmierci poddane zostało gotowaniu w wodzie (373 K) przez pewien czas. Należy oszacować czas tego gotowania z pomocą praw kinetyki chemicznej. Wiemy, że stała szybkości k_1 racemizacji argininy zawartej w białkach, w temp. 373 K i dla pH = 7 wynosi $5,10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Analizę składu izomerycznego argininy w kościach Lotara należy rozpocząć od przeniesienia argininy do roztworu. Kości Lotara zostały poddane hydrolizie w silnie kwasowym środowisku, przez 4 godziny, w temp. 383 K. Stosunek stężeń izomerów optycznych wynosił $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$. Żona Lotara, Rycheza, nie została ugotowana po śmierci. Jej kości zostały zhydrolizowane według tej samej procedury i w tym przypadku stosunek stężeń izomerów wyniósł $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$. (Zauważ, że w trakcie hydrolizy następuje także racemizacja, ze stałą szybkości k_1' , różną od k_1).

2.8 Ile czasu trwało gotowanie w wodzie Świętego Cesarza Rzymskiego, Lotara III, w roku 1137?

Uwaga: Racemizacja argininy jest skrajnie powolnym procesem w temperaturach typowych dla grobów. Ze względu na to, że wiek obu ciał wynosi zaledwie ok. 880 lat, możemy zaniedbać postęp naturalnej racemizacji w tym czasie.

Zadanie 3. Narodziny i rozwój samochodów elektrycznych

Współczesne środki transportu wykorzystują spalanie paliw kopalnych, mimo że wydajność rzeczywistych silników spalinowych jest z natury swojej ograniczona i zawiera się zwykle w granicach 20 and 40%.

3.1 Zaznacz czynniki, które mogą podwyższyć wydajność silników cieplnych:

- ☐ wzrost tarcia w mechanicznych częściach silnika
- ☐ wzrost temperatury spalania paliwa w silniku
- ☐ zawężenie roboczego zakresu temperatury w silniku
- ☐ wzrost roboczego ciśnienia gazu

Ogniwa paliwowe są pewnym sposobem poprawy wydajności silników w przyszłych samochodach. Wydajność silnika może zostać podwyższona poprzez zastosowanie ogniw paliwowych wykorzystujących wodór.

3.2 Standardowa entalpia tworzenia ciekłej wody wynosi $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, a standardowa entalpia spalania izooktanu: $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (w obu przypadkach w 323,15 K). Oblicz wartości właściwej (na jednostkę masy) entalpii spalania, w 323,15 K, czystego ciekłego izooktanu i czystego gazowego wodoru.

3.3 Oblicz standardową siłę elektromotoryczną (EMF) ogniwa paliwowego wykorzystującego gazowy tlen i wodór, oba traktowane jako gazy doskonałe pod ciśnieniem 100 kPa i w temp. 323,15 K, w którym powstaje ciekła woda. Użyj następujących danych entropowych dla 323,15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{c}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

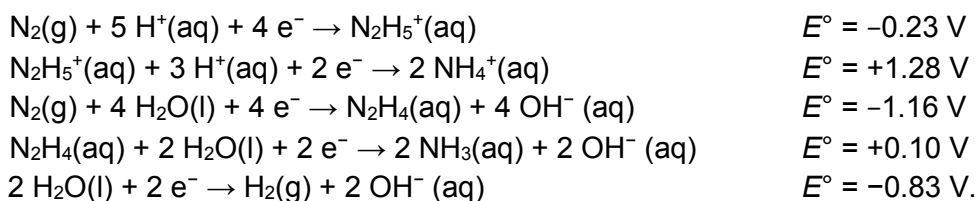
3.4 Wyznacz idealną wydajność termodynamiczną (η) ogniwa paliwowego wytwarzającego ciekłą wodę w temp. 353,15 K. W tej temperaturze entalpia tworzenia wody wynosi $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{c}) = -281,64 \text{ kJ mol}^{-1}$, a odpowiadająca temu zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) wynosi $\Delta_r G^\circ = -225,85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5 Zawierający membranę polimerową elektrolizer pracuje pod napięciem 2,00 V i jest zasilany silnikiem wiatrowym o mocy 10,0 MW, pracującym z pełną mocą od godz. 22:00 do godz. 6:00. Elektroliza dostarczyła 1090 kg czystego wodoru. Oblicz wydajność procesu elektrolizy, zdefiniowaną jako masa wytworzonego wodoru podzielona przez jego masę teoretycznie możliwą do wyprodukowania.

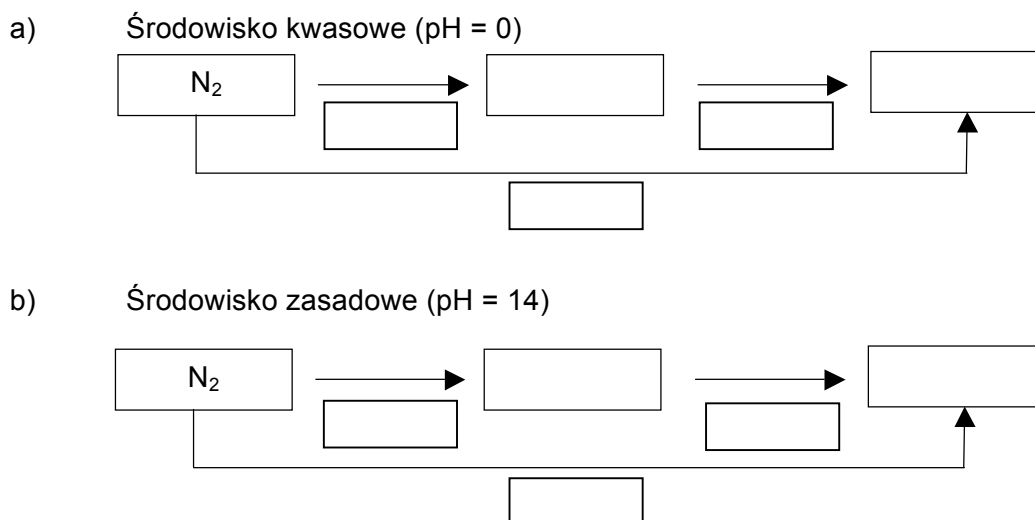
3.6 Oblicz masę wodoru potrzebną do pokonania odległości między Pragą i Bratysławą (330 km) ze średnią prędkością 100 km h^{-1} , samochodem wyposażonym w 310 kW silnik elektryczny, pracujący ze średnio 15% wykorzystaniem jego maksymalnej mocy. Załóż, że wydajność ogniwa wodorowego wytwarzającego energię elektryczną wynosi 75%, wydajność silnika elektrycznego wynosi 95%, a zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) procesu spalania paliwa wodorowego wynosi $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Niska wydajność wytwarzania wodoru i zastrzeżenia dotyczące bezpieczeństwa jego przechowywania utrudniają rozwój technologii opartego na nim transportu. Stosownym alternatywnym rozwiązaniem mogą być ogniwa paliwowe wykorzystujące hydrazynę (N_2H_4).

Dane są następujące standardowe potencjały redukcji dla układów z hydrazyną w środowisku wodnym (indeks (I) oznacza ciecz):



3.7 Wypełnij pola w poniższych diagramach Latimera odpowiednimi formami hydrazyny i amoniaku, dominującymi w danych warunkach i zapisz wartości potencjałów redoks przy każdej strzałce reprezentującej elektrochemiczną reakcję połówkową. Zapisz wszystkie niezbędne do wykonania obliczenia.

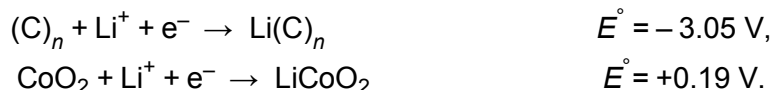


Wytwarzanie amoniaku w ogniwach paliwowych, z powodu jego toksyczności, zapachu i negatywnego wpływu na środowisko, jest szczególnie niekorzystne.

3.8 Zapisz sumaryczne równania reakcji rozkładu hydrazyny w warunkach zasadowych do: (i) amoniaku i azotu oraz (ii) azotu i wodoru oraz oblicz odpowiadające im wartości stałych równowagi w temp. $T = 298,15 \text{ K}$.

Alternatywnym dla ogniw paliwowych rozwiązaniem jest stosowanie akumulatorów wykorzystujących lit. Akumulatory litowo-jonowe zawierają zwykle jako jedną z elektrod - grafit, w którym klastery litowe są interkalowane między warstwami struktury grafitu. Druga elektroda, zbudowana z tlenku litu i kobaltu może w sposób odwracalny absorbować jony litu,

przesuwające się od jednej do drugiej elektrody w trakcie procesów ładowania i rozładowywania. Reakcje połówkowe charakteryzujące ten układ mogą być formalnie zapisane jako:



- 3.9 Zachowując opisany wyżej formalizm, napisz sumaryczne równanie reakcji chemicznej, zachodzącej w akumulatorze w trakcie procesu **rozładowywania**. Podaj stopnie utlenienia atomu kobaltu.
- 3.10 Zaznacz odpowiednie kwadraciki, aby utworzyć prawidłowe zdania, opisujące proces **rozładowywania** akumulatora litowego, opisanego w pkt. 3.9.:

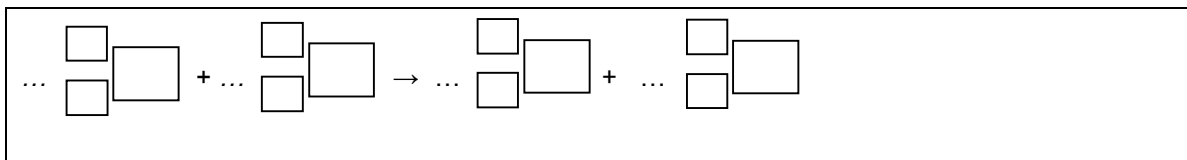
Elektroda $\text{Li}(\text{C})_n$ jest	☐ katodą ☐ anodą	☐ ponieważ jonu litu ulegają tu redukcji. ☐ ponieważ atomy litu ulegają tu utlenieniu
Elektroda LiCoO_2 jest	☐ katodą ☐ anodą	☐ ponieważ jony kobaltu ulegają tu redukcji. ☐ ponieważ jony kobaltu ulegają tu utlenieniu.

- 3.11 Załóż, że jednostka C_6 , jednostka CoO_2 i atom Li tworzą aktywną masę niezbędną do przeniesienia jednego elektronu między elektrodami. Na podstawie odpowiedniej standardowej siły elektromotorycznej (EMF), oblicz teoretyczną właściwą pojemność ładunkową (w mAh g^{-1}) i gęstość energii (w kWh kg^{-1}) takiego modelowego akumulatora litowo-jonowego w odniesieniu do całej aktywnej masy akumulatora.

Zadanie 4. Chromatografia kolumnowa radioaktywnej miedzi

Izotop ^{64}Cu dla celów emisyjnej tomografii pozytonowej wytwarzany jest przez bombardowanie tarczy cynkowej jądrami deuteru (opisywanej dalej jako tarcza aktywowana).

- 4.1 Napisz uzgodnione równanie opisujące bombardowanie jądra ^{64}Zn jądrami deuteru z wytworzeniem ^{64}Cu . Podaj odpowiednie liczby atomowe i liczby masowe wszystkich form. Nie uwzględniaj ich ładunków.



Aktywowaną tarczę rozpuszczono w stężonym roztworze kwasu chlorowodorowego (HCl (aq)), w wyniku czego powstała mieszanina zawierająca jony Cu^{2+} i Zn^{2+} i ich odpowiednie kompleksy chlorkowe.

- 4.2 Oblicz ułamek molowy ujemnie naładowanych form miedzi, wyrażony względem ilości miedzi wytworzonej przez aktywację tarczy cynkowej. Przyjmij $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. Sumaryczne stałe trwałości kompleksów, β , podane są w Tabeli 1.

Przed rozpoczęciem obliczeń zapisz ładunki form w kwadracikach znajdujących się w odpowiednich pozycjach

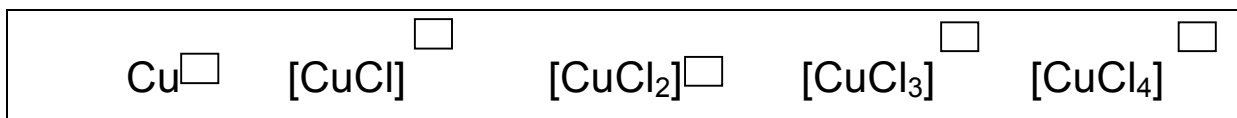


Tabela 1. Sumaryczne stałe trwałości β form Cu (we wzorach chemicznych ominięto ładunki).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$$

	<i>i</i> w $[\text{CuCl}_i]$				
	1	2	3	4	
β_i	2,36	1,49	0,690	0,055	

Mieszanina zawierająca jony Cu^{2+} i Zn^{2+} oraz ich odpowiednie kompleksy chlorkowe została rozdzielona na żywicy anionowymiennej. Suchą żywicę w formie OH^- rozproszono w wodzie i zawieszinę przeniesiono do kolumny. Aby wypełnić wszystkie miejsca jonami Cl^- (tzn., aby otrzymać żywicę w formie Cl^-), żywicę przemyto kwasem chlorowodorowym, a następnie dejonizowaną wodą, aby wymyć wszystkie niezwiązane jony Cl^- .

- 4.3 Wszystkie użyte elementy miały początkowo temperaturę panującą w laboratorium. Czy temperatura kolumny uległa zmianie w trakcie przemywania kwasem chlorowodorowym?

- ☐ Nie.
- ☐ Tak, temperatura obniżyła się.
- ☐ Tak, temperatura wzrosła.

Mieszaninę zawierającą jony Cu^{2+} i Zn^{2+} oraz ich odpowiednie kompleksy chlorkowe przeniesiono na kolumnę wypełnioną żywicą. Użyto kwasu chlorowodorowego jako eluenta. Stosując prosty wzór eksperymentalny możesz obliczyć wielkości, które wyznaczają średnie charakterystyki wymywania zarówno form miedzi, jak i cynku z kolumny.

Objętość retencji V_R (objętość fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 50% związku) można obliczyć w sposób następujący:

$$V_R = D_g \times m_{\text{żywica, sucha, OH form}} + V_0$$

- 4.4 Mając dane średnie masowe współczynniki podziału D_g ($D_g(\text{formy Cu}) = 17,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{formy Zn}) = 78,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), oblicz objętości retencji V_R (w cm^3) dla zarówno form miedzi, jak i cynku, jeśli masa suchej żywicy w formie OH^- $m_{\text{żywica, sucha, OH form}} = 3,72 \text{ g}$ i objętość międzyziarnowa (ang. *void volume*) kolumny $V_0 = 4,93 \text{ cm}^3$. (wyrażenie anglojęzyczne *Cu species* = formy Cu)

Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach użyj wartości $V_R(\text{formy Cu species}) = 49,9 \text{ cm}^3$ oraz $V_R(\text{formy Zn}) = 324 \text{ cm}^3$.

Na podstawie prostego wzoru eksperymentalnego można uważać, że rozdzielenie dwóch zbiorów substancji: **A** i **B** jest całkowite, jeśli:

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

gdzie $V_{0.001}$ jest objętością fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 0,1 % **A**, a $V_{0.999}$ jest objętością fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 99,9% **B**.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

- 4.5 Na podstawie odpowiednich obliczeń wykaż, czy formy miedzi zostały całkowicie oddzielone od form cynku. Objętość kolumny wypełnionej przez napęczniałą żywicę wynosi $V_c = 10,21 \text{ cm}^3$, średnica cząstki żywicy $d_p = 0,125 \text{ mm}$, a wysokość złoża mokrej żywicy w stanie napęcznienia w kolumnie jest równa $L_c = 13,0 \text{ cm}$.

- 4.6 Oblicz teoretyczną wartość masowej pojemności jonowymiennej suchej żywicy, wykorzystanej w tym zadaniu., $Q_{m, \text{theor}}$, w mmol g^{-1} . Przyjmij, że grupy tetralkiloamoniowe były jedynymi odpowiedzialnymi za wymianę jonów przez żywicę. Nie były obecne żadne inne grupy zawierające azot. Ułamek masowy azotu w suchej żywicy wynosi 4,83%.

Jeśli nie potrafisz odpowiedzieć, w dalszych obliczeniach przyjmij $Q_{m, \text{theor}} = 4,83 \text{ mmol g}^{-1}$.

W rzeczywistości nie wszystkie grupy tetralkiloamoniowe są angażowane w wymianę jonów. Aby wyznaczyć całkowitą objętościową pojemność jonowymienną, Q_v , kolumnę napełniono 3,72 g suchej żywicy przeprowadzonej w formę Cl^- i przemyto nadmiarową ilością roztworu siarczanu sodu. Wyciek zebrano w kolbie miarowej o poj. 500 cm^3 , którą następnie dopełniono wodą do kreski. Próbkę 100 cm^3 tego roztworu miareczkowano potencjometrycznie za pomocą $0,1027 \text{ mol dm}^{-3}$ azotanu srebra. W punkcie równoważności objętość roztworu azotanu srebra wyniosła $22,20 \text{ cm}^3$. Objętość kolumny wypełnionej napęczniałą żywicą, V_c , wynosiła $10,21 \text{ cm}^3$.

- 4.7 Oblicz wartość Q_v napęczniałej żywicy w mmol aktywnych grup tetralkiloamoniowych na cm^3 napęczniałej żywicy.

Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach użyj $Q_v = 1,00 \text{ mmol cm}^{-3}$.

- 4.8 Oblicz ułamek molowy (x) grup tetraalkiloamonioowych aktywnie zaangażowanych w wymianę jonową.

Zadanie 5. Czeski granat

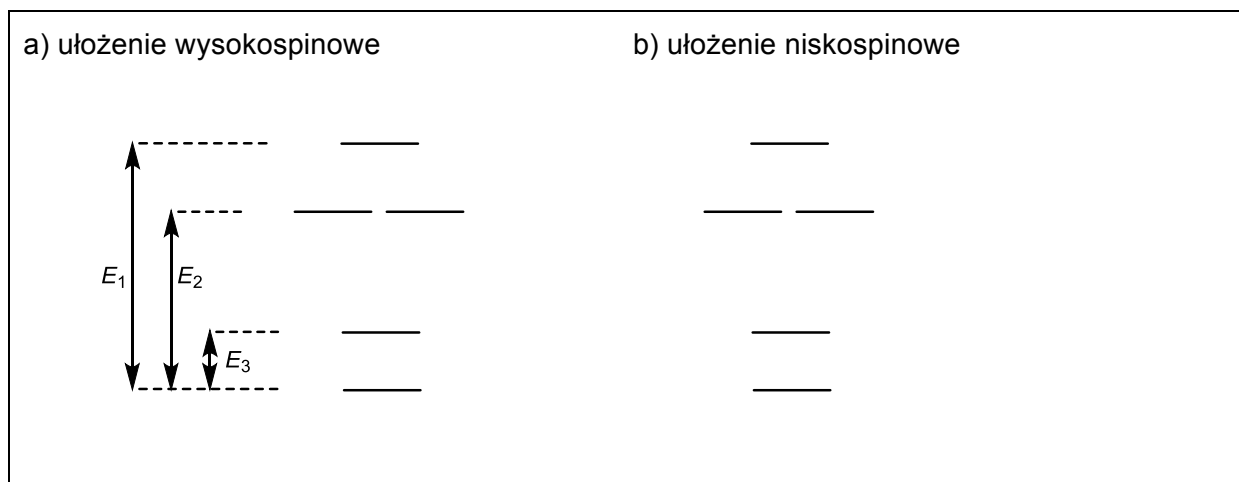
Czeski granat (pirop) to słynny, krwistoczerwony kamień półszlachetny. Skład chemiczny naturalnych granatów wyrażony jest ogólnym stechiometrycznym wzorem $A_3B_2(SiO_4)_3$, w którym A^{II} jest kationem dwuwartościowym, a B^{III} jest kationem trójwartościowym. W granatach obecna jest regularna komórka elementarna, zawierająca 8 jednostek o powyższym wzorze. W strukturze obecne są 3 typy wielościannów: kation A^{II} zajmuje pozycję dwunastościenną (dodekaedryczną) (jest otoczony przez 8 atomów O), kation B^{III} zajmuje pozycję oktaedryczną (jest otoczony przez 6 atomów O), a Si^{IV} jest otoczony przez 4 atomy O ułożone na sposób tetraedryczny.

Najpopularniejszym minerałem granatu jest almandyn o wzorze $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Parametr jego komórki elementarnej wynosi $a = 11,50 \text{ \AA}$.

- 5.1 Oblicz teoretyczną gęstość almandynu.

Czeski granat ma skład $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Czysty związek jest bezbarwny, a barwa naturalnych granatów pochodzi od chromoforów – kationów metali przejściowych, które podstawiają oryginalne kationy w tym materiale. Czerwona barwa czeskiego granatu pochodzi od śladowych ilości jonów Cr^{III} obecnych w położeniach oktaedrycznych i od jonów Fe^{II} w położeniach dodekaedrycznych.

- 5.2 Narysuj schemat rozszczepienia orbitali d w $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ i obsadź je elektronami
- 5.3 Zidentyfikuj pierwiastek(-ki) z 1. szeregu pierwiastków przejściowych (blok 3d), których trójwartościowy(-e) kation(-y) M^{III} umieszczony(-e) w położeniu **oktaedrycznym** jest/są diamagnetyczny w ułożeniu niskospinowym i paramagnetyczny w ułożeniu wysokospinowym.
- 5.4 Poniższy rysunek pokazuje rozszczepienie orbitali d w dodekaedrycznym polu krystalicznym. Obsadź je elektronami właściwymi dla chromoforu $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ dla obu wskazanych ułożeń..



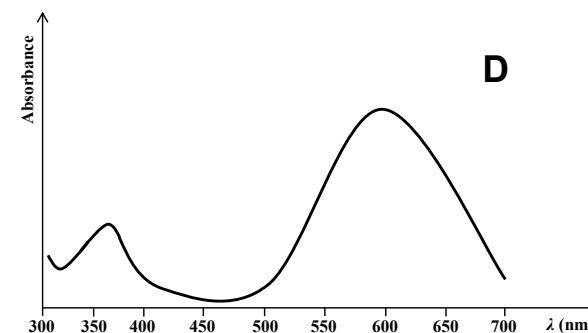
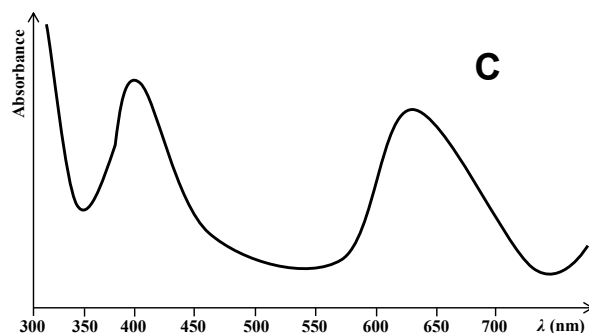
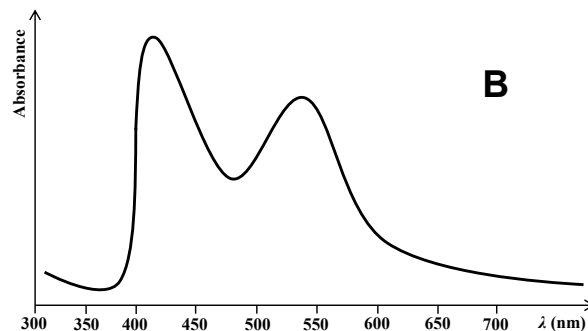
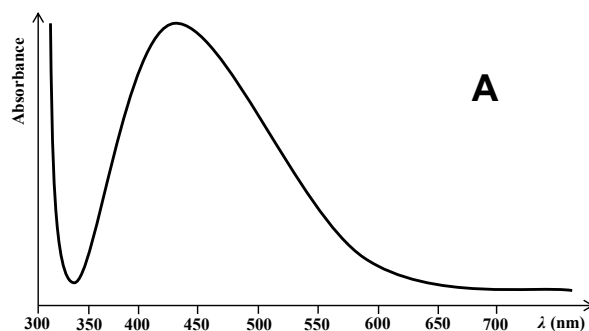
- 5.5 Wyprowadź nierówności (np. $P < E_1 + E_2 + E_3$) dla relacji między wartością energii parowania elektronów (P) i energiami E_1 , E_2 oraz E_3 dla obu ułożeń.

a) ułożenie wysokospinowe: P

b) ułożenie niskospinowe: P

- 5.6 Zakładając, że $P > E_3$, zidentyfikuj pierwiastek(-ki) z 1. szeregu pierwiastków przejściowych (blok 3d), których dwuwartościowy(-e) kation(-y) M^{II} umieszczony w położeniu dodekaedrycznym jest diamagnetyczny w ułożeniu niskospinowym i paramagnetyczny w ułożeniu wysokospinowym.

Poniższe rysunki pokazują uproszczone widma absorpcyjne czterech barwnych minerałów – krwistoczerwonego czeskiego granatu, zielonego uwarowitu, niebieskiego szafiru i żółtopomarańczowego cytrynu.



- 5.7 Przypisz powyższe widma do poszczególnych minerałów.

czeski granat:

szafir:

uwarowit:

cytryn:

- 5.8 Jak będzie wyglądał czeski granat naświetlany monochromatycznym niebiesko-zielonym światłem?

☐ czerwony

☐ niebieski

☐ żółto-pomarańczowy

☐ czarny

☐ żółty☐ niebiesko-zielony☐ fioletowy☐ biały

Kolejnym minerałem z grupy granatów jest andradyt, o składzie chemicznym: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Podwójne podstawienie kationów:– Ti^{IV} zamiast Fe^{III} w położeniu oktaedrycznym i Fe^{III} zamiast Si^{IV} w położeniu tetraedrycznym powoduje wytworzenie czarnego schorlomit. Jego skład chemiczny może być wyrażony wzorem: $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$.

5.9 Oblicz procent jonów Si^{IV} w próbce schorlomit, które muszą zostać podstawione przez Fe^{III} , jeśli wiadomo, że 5% jonów Fe^{III} w położeniu oktaedrycznym jest podstawionych przez Ti^{IV} .

Źródłem barwy minerału są dwa chromofory: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ i $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$. Jony centralne obu chromoforów mają taką samą liczbę niesparowanych elektronów.

5.10 Narysuj schemat rozszczepienia orbitali d dla obu chromoforów i obsadź je elektronami.

Pole tetraedryczne wywołuje mniejsze rozszczepienie niż oktaedryczne ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$). Zaskakujące jest to, że dla jonu Fe^{III} energia pierwszego przejścia d–d (aczkolwiek bardzo słabego) jest mniejsza dla oktaedrycznego chromoforu ($11\,000\text{ cm}^{-1}$) niż dla tetraedrycznego ($22\,000\text{ cm}^{-1}$).

5.11 Oblicz wartość energii parowania (P) oraz wartości energii rozszczepienia Δ_{oct} i Δ_{tet} . Przyjmij, że oba chromofory charakteryzują się taką samą energią parowania.

Syntetyczny granat YAG (YttriumAluminiumGarnet), stosowany w optoelektronice, ma skład $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Jego strukturę wyprowadza się z ogólnej struktury granatów $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ przez umieszczenie jonów Y^{III} i Al^{III} w położeniach A, B i Si.

5.12 Na podstawie wiedzy o względnych relacjach między promieniami jonowymi określ, który kation zajmuje którą pozycję.

A:

B:

Si:

5.13 W celu zastosowania w technologii LED, YAG jest domieszkowany jonami Ce^{III} . Wyznacz wartości x i y we wzorze chemicznym YAG: $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$, w którym 5% atomów itru jest podstawionych cerem.

Jeśli nie potrafisz odpowiedzieć na to pytanie, przyjmij $x = 2,25$ i $y = 0,75$

5.14 YAG domieszkowany Ce^{III} otrzymuje się przez wygrzewanie mieszaniny Y_2O_3 , Al_2O_3 i CeO_2 w atmosferze H_2 . Wykorzystaj wzór z pkt. 5.13, aby zapisać uzgodnione równanie tej reakcji z najmniejszymi, całkowitoliczbowymi współczynnikami stechiometrycznymi.

Domieszkowanie struktury YAG jonami pierwiastków ziem rzadkich pozwala na wytwarzanie laserów o długościach fal emitowanego promieniowania w zakresie od UV do środkowego zakresu IR. Na poniższym schemacie pokazane są w sposób uproszczony przejścia f–f dla wybranych jonów pierwiastków ziem rzadkich.

5.15 Który kation wykazuje przejście odpowiadające emisji niebieskiego światła?

☐ Er ³⁺	☐ Sm ³⁺	☐ Tm ³⁺	☐ Pr ³⁺
☐ Yb ³⁺	☐ Nd ³⁺	☐ Tb ³⁺	

5.16 Oblicz długość fali tego emitowanego promieniowania

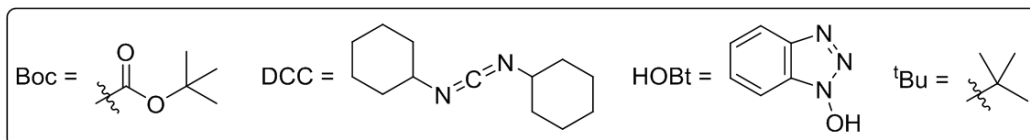
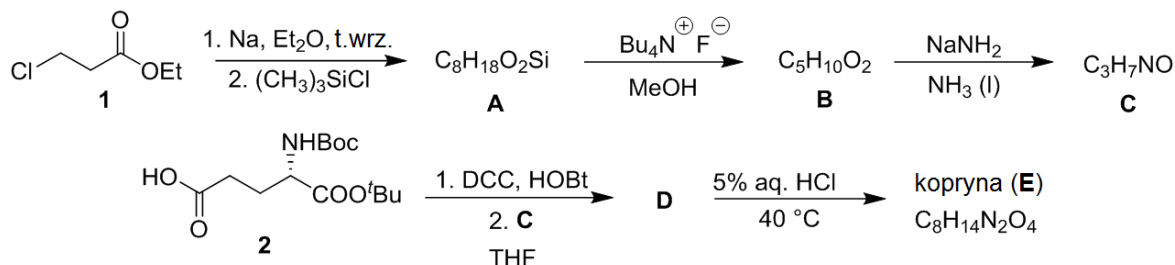
5.17 Zgodnie z legendą, Noe w czasie swej podróży do oświetlenia drogi używał kija z kamieniem z granatu. Zakładając wyłącznie efekt fotoluminescencyjny, określ barwę światła laserowego emitowanego przez to urządzenie, jeśli kamieniem byłby krwistoczerwony czeski granat..

☐ czerwony	☐ niebieski	☐ żółto-pomarańczowy	☐ czarny
☐ żółty	☐ niebiesko-zielony	☐ fioletowy	☐ biały

Zadanie 6. Pójdźmy na grzyby

Grzybobranie należy do tradycyjnych rozrywek w Czechach i na Słowacji. Podczas gdy niektóre z naszych gatunków grzybów są jadalne, to inne są niejadalne albo nawet trujące.

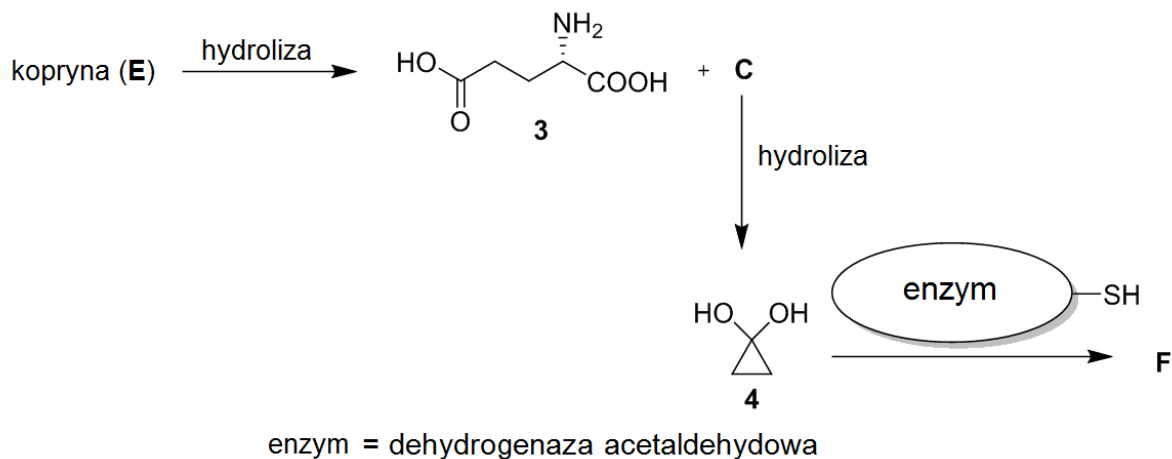
Czernidłaka pospolitego (*Coprinopsis atramentaria*) uznaje się za grzyb jadalny i smaczny. Zawiera on naturalny związek zwany kopryną (**E**), który można łatwo zsyntetyzować z 3-chloropropanianu etylu (**1**).



6.1 Narysuj wzory związków **A–E** uwzględniając ich stereochemię, gdy to jest potrzebne. Wskazówka: pierwsza reakcja - tworzenia związku **A** - przebiega poprzez pośredni związek metaloorganiczny, który następnie cyklizuje.

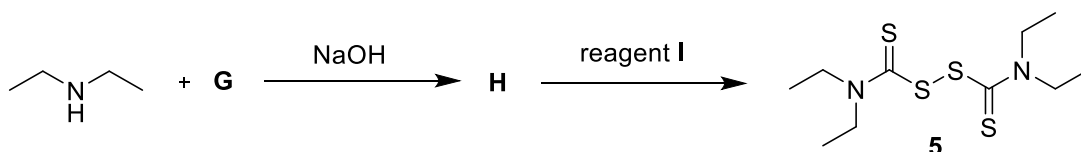
W ludzkim organizmie kopryna ulega hydrolizie do kwasu L-glutaminowego (**3**) i związków **C** i **4**, które odpowiadają za niekorzystne skutki uboczne działania kopryny. Hamują one działanie dehydrogenazy acetaldehydowej, enzymu biorącego udział w metabolizmie alkoholu. W przypadku zahamowania działania tego enzymu, w organizmie gromadzi się aldehyd octowy powstający w wyniku działania dehydrogenazy alkoholowej, powodując silne symptomy kaca (tzw. efekt

antabusowy). Miejsce aktywne enzymu zawiera grupę SH cysteiny, która jest blokowana zarówno przez związek **C** jak i **4**.



6.2 Wykorzystując piktogram dehydrogenazy acetaldehydowej pokazany powyżej, narysuj strukturę **F** – enzymu inhibitowanego przez związek **4**.

Efekt antabusowy wzięł swoją nazwę od Antabusu (**5**), najbardziej znanego leku stosowanego w leczeniu uzależnienia alkoholowego. Ten lek można zsyntetyzować według następującego schematu:

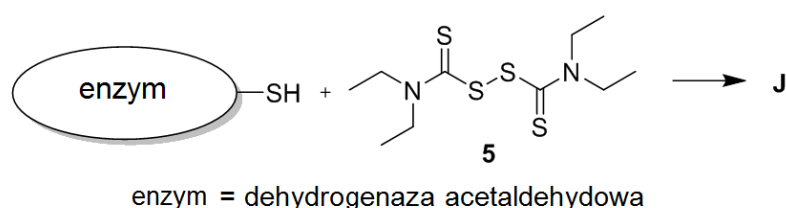


6.3 Narysuj wzory związków **G** i **H**. Wskazówka: związek **H** zawiera pięć atomów węgla.

6.4 Spośród niżej podanych zaznacz wszystkie te odczynniki, które mogą być użyte jako reagenty **I**.

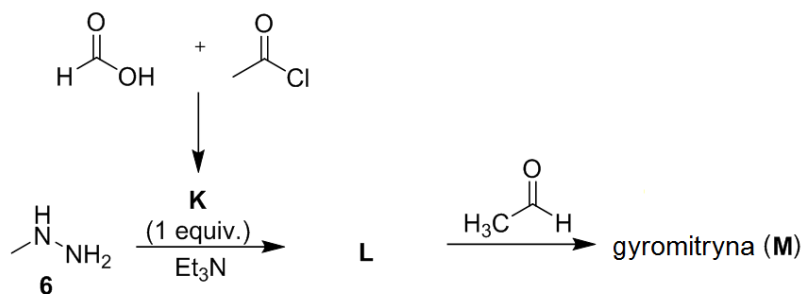
- | | |
|--|---|
| ☐ kwas <i>m</i> -chloronadbenzoesowy (<i>m</i> CPBA) | ☐ rozcieńczony H_2O_2 |
| ☐ $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}$ | ☐ NaBH_4 |
| ☐ I_2 | ☐ gorący stężony H_2SO_4 |
| ☐ $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ | ☐ AlCl_3 |

Sposób, w jaki Antabus hamuje dehydrogenazę acetaldehydową, jest podobny do efektu powodowanego przez związki **C** i **4**.



6.5 Wykorzystując piktogram dehydrogenazy acetaldehydowej pokazany powyżej, narysuj strukturę **J** – enzymu inhibitowanego przez lek Antabus (**5**). Wskazówka: w tej strukturze powinny być trzy atomy siarki.

Fałszywy smardz (*Gyromitra esculenta*, piestrzenica kasztanowata) stanowi inny interesujący grzyb. Chociaż w przeszłości był on uznawany za jadalny (*esculentus* znaczy po łacinie jadalny), są niezbite dowody na to, że ten grzyb jest trujący wskutek zawartości gyromitryny (**M**). Ten naturalny związek można otrzymać z N-metylohydrazyny (**6**):



equiv. = równoważna molowo w stosunku do substratu ilość reagenta.

6.6 Narysuj wzory związków **K–M**.

W ludzkim ciele gyromitryna (**M**) hydrolizuje i tworzy N-metylohydrazynę (**6**), która jest silnie hepatotoksyczna. Hydroliza gyromitryny (**M**) następuje od razu, gdy znajdzie się ona w kwaśnym środowisku żołądka, gdzie hydrolizują obie grupy: amidowa i iminowa.

Rozważmy hydrolizę reszty amidowej w cząsteczce gyromitryny. Liczba falowa drgania rozciągającego odpowiadającego wiązaniu C-N wynosi $1293,0\text{ cm}^{-1}$, a efekt podstawienia izotopowego tylko w niewielkim stopniu wpływa na kształt powierzchni energii potencjalnej.

6.7 Oblicz największą możliwą wartość hipotetycznego kinetycznego efektu izotopowego w temperaturze $37\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ludzkiego ciała), dla danej reakcji hydrolizy zakładając, że oba odpowiednie atomy, i azotu, i węgla zostały podstawione jednocześnie (^{14}N izotopem ^{15}N oraz ^{12}C izotopem ^{13}C). Weź pod uwagę, że tylko energia drgań zerowych wpływa na stałe szybkości. Załóż, że masy molowe wszystkich izotopów są liczbami całkowitymi. We wszystkich dalszych etapach obliczeń uwzględniaj pięć cyfr znaczących.

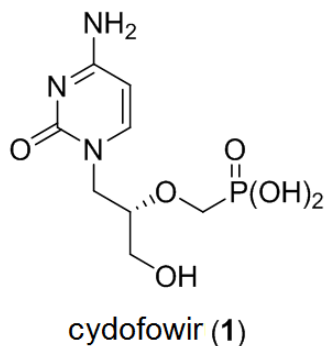
6.8 Po wprowadzeniu tych izotopowych zmian, szybkości hydrolizy nie różnią się znacząco. Który z podanych niżej etapów najprawdopodobniej limituje szybkość hydrolizy?

- ☐ Nukleofilowy atak wody na sprotonowaną resztę amidową
- ☐ rozerwanie wiązania C-N
- ☐ Protonowanie cząsteczki gyromitryny

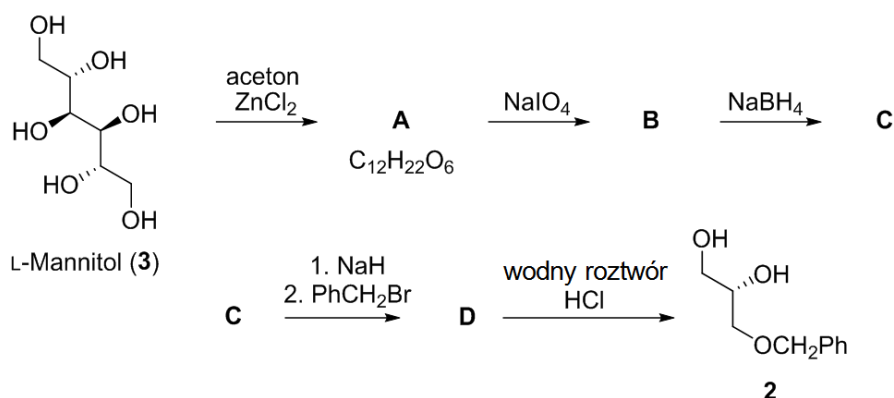
Zadanie 7. Cydofowir

Cydofowir (**1**), który został zaprojektowany i po raz pierwszy otrzymany w grupie Profesora Holy'ego w byłej Czechosłowacji, jest analogiem nukleotydowym o właściwościach

antywirusowych. Stosowany jest przeciw infekcjom wirusowym, głównie u pacjentów chorych na AIDS.



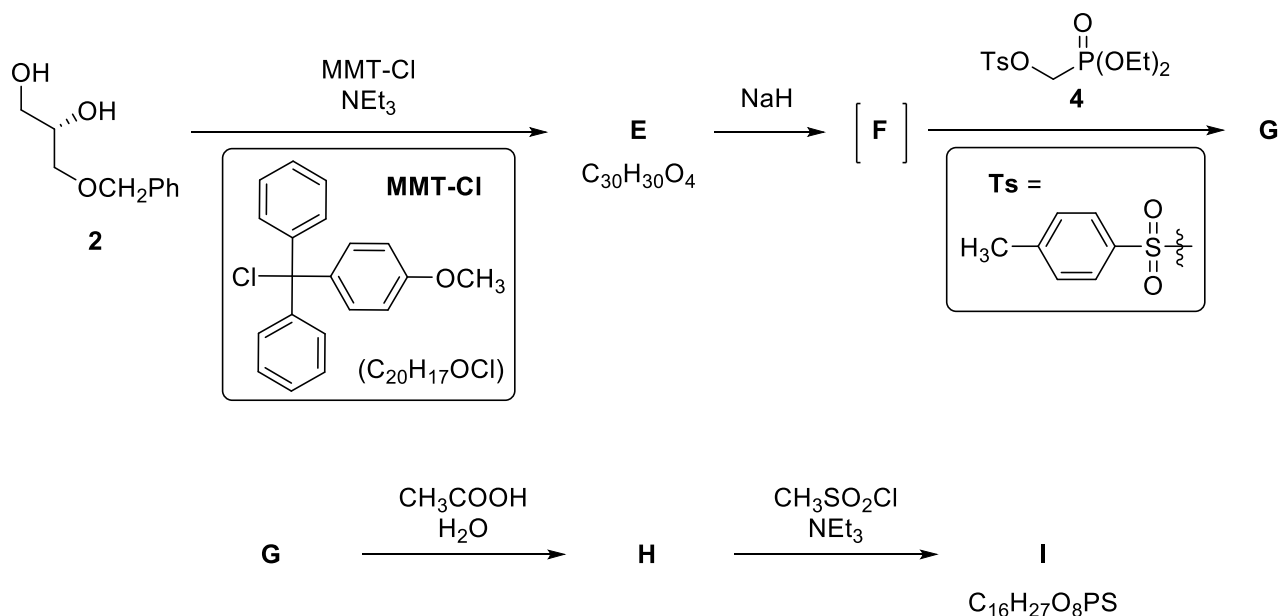
Kluczowym związkiem pośrednim w syntezie cydofowiru jest czysty optycznie diol **2**, który można otrzymać z L-mannitolu (**3**).



7.1 Narysuj wzory związków **A–D**, z uwzględnieniem ich stereochemii. Z jednej cząsteczki związku **A** tworzą się dwie cząsteczki związku **B**.

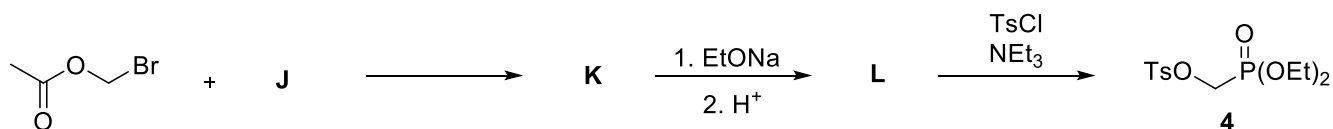
7.2 Narysuj wzory strukturalne wszystkich alternatywnych stereoizomerów związku **3**, które mogłyby być użyte w tej samej sekwencji reakcji w celu otrzymania wyłącznie tego samego produktu **2**.

Diol **2** jest dalej modyfikowany w celu otrzymania związku **I**. Synteza fosfonianu **4** użytego do przemiany związku **F** w związek **G** będzie dyskutowana później.



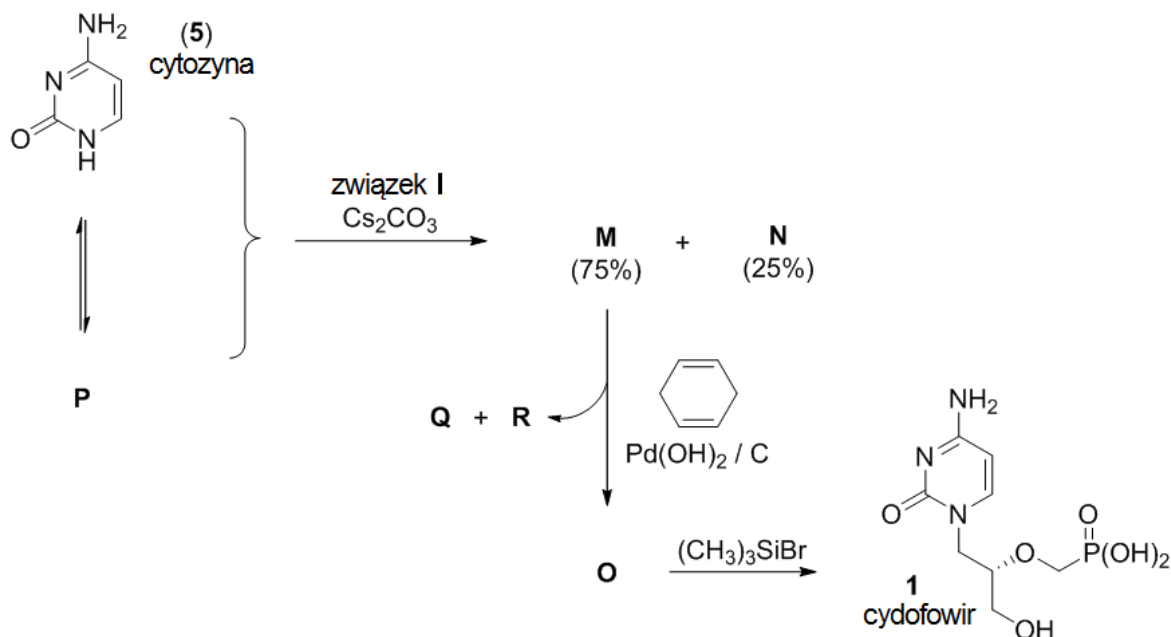
7.3 Narysuj wzory związków **E–I**, uwzględniając ich stereochemię. Użyj skrótu MMT dla grupy (4-metoksyfenylo)difenylometylowej.

Fosfonian **4** można otrzymać według następującego schematu:



7.4 Narysuj wzory związków **J–L**.

Reakcja związku **I** (z pytania **7.3**) z cytozyną (**5**) prowadzi do otrzymania mieszaniny izomerycznych związków **M** i **N** w stosunku 3:1. Tworzenie tych dwóch produktów można zrozumieć, biorąc pod uwagę to, że cytozyna (**5**) może także występować w formie aromatycznego tautomeru **P**. Reakcja związku **M** z cykloheksa-1,4-dienem i wodorotlenkiem palladu na węglu prowadzi do otrzymania związku **O**. Reszta estru fosfonianu w związku **O** reaguje z bromotrimetylosilanem tworząc cydofowir (**1**).



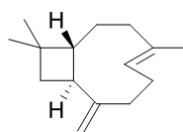
7.5 Narysuj wzory strukturalne dwóch izomerów **M** (75%), **N** (25%) oraz wzór strukturalny związku **O**, uwzględniając ich stereochemię i wzór aromatycznego tautomeru **P** cytozyny (**5**). Przemiana **M** w **O** jest usunięciem grupy zabezpieczającej.

7.6 Narysuj wzory dwóch prostych organicznych produktów ubocznych **Q** (z cykloheksadienu) i **R** (z grupy zabezpieczającej), tworzących się w czasie przemiany **M** do **O**.

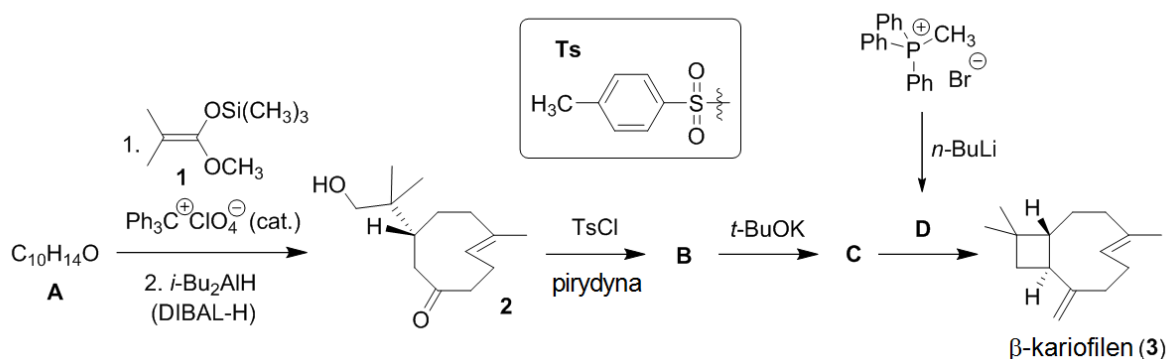
Zadanie 8. Kariofilen

β -Kariofilen (**3**) jest występującym naturalnie seskwiterpenem obecnym w goździkowcu i w niektórych roślinach Czech i Słowacji, takich jak chmiel albo lipa drobnolistna.

Syntezę β -kariofilenu można rozpocząć od pojedynczego enancjomeru dienonu **A**. W wyniku reakcji **A** z sililową pochodną acetalu ketenu (**1**) z następczą natychmiastową redukcją i pod działaniem wody tworzy się keton **2**. Ten związek pośredni po reakcji z chlorkiem tosyłu tworzy związek **B**. W wyniku zasadowej cyklizacji tego związku tworzy się związek **C**. Na koniec, w wyniku reakcji związku **C** z ylidem **D** tworzy się β -kariofilen.

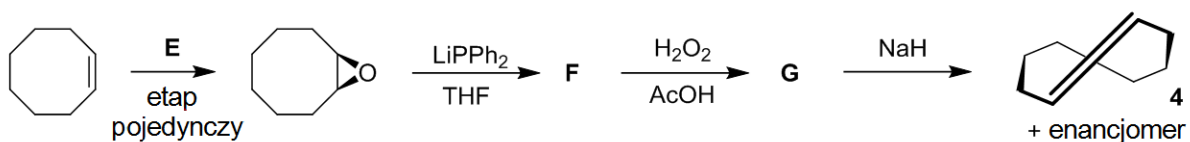


β -kariofilen (3)



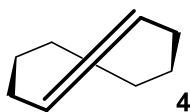
8.1 Narysuj wzory związków **A–D**, uwzględniając ich właściwą stereochemię. Wskazówka: w przejściu **A** $\rightarrow$ **2** siliolowa pochodna acetalu ketenu działa jako nukleofil.

Jedno z podwójnych wiązań w związku **2**, jak również w **3** ma konfigurację *trans* i takie ułożenie jest wystarczająco stabilne wskutek dużego rozmiaru pierścienia. *trans*-Cyklookten (**4**) jest najmniejszym pierścieniem, w którym podwójne wiązanie może przyjąć konfigurację *trans*. Związek ten można otrzymać według następującego schematu:

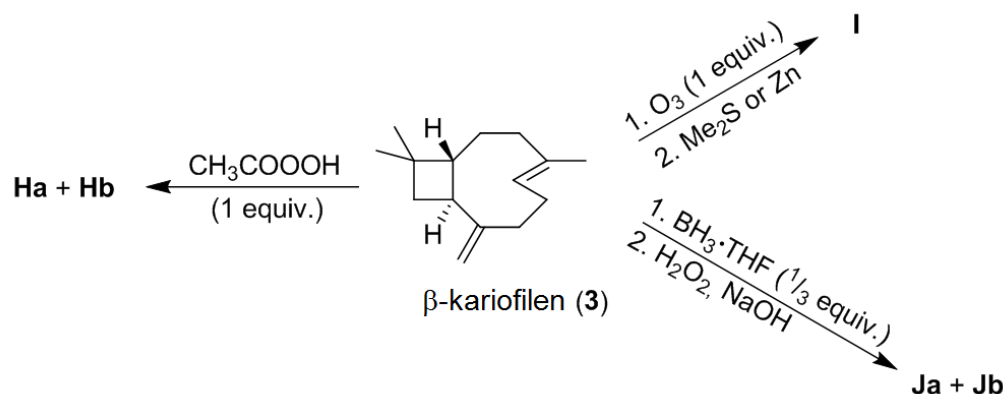


8.2 Narysuj wzór odczynnika **E** i związków pośrednich **F** i **G**, uwzględniając ich właściwą stereochemię. W przypadku związków **F** i **G** opisz ich stereochemię wybierając jedno spośród następujących określeń: „achiralny”, „pojedynczy enancjomer”, „mieszanina racemiczna”, „mieszanina diastereoizomerów”.

8.3 Narysuj wzór strukturalny enancjomeru cykloalkenu **4**.



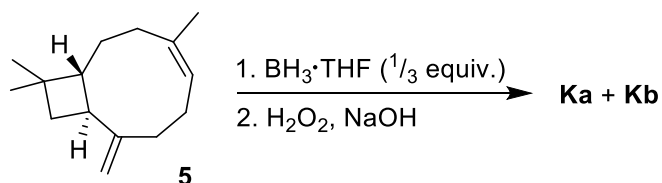
Dwa podwójne wiązania w β -kariofilenie wykazują różną reaktywność: podwójne wiązanie w pierścieniu (endocykliczne) jest bardziej reaktywne niż to drugie (egzocykliczne) wskutek naprężenia w pierścieniu.



equiv. = równoważna molowo w stosunku do substratu ilość reagenta

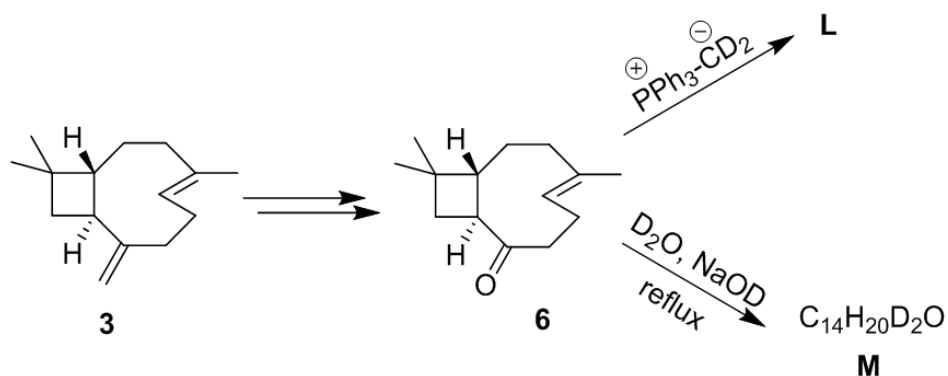
8.4 Narysuj wzory związków **Ha + Hb**, **I** oraz **Ja + Jb**, uwzględniając ich właściwą stereochemię. *Wskazówka: Ha + Hb oraz Ja + Jb są parami diastereoizomerów.*

Ciekawym faktem jest to, że reaktywność podwójnych wiązań ulega odwróceniu, gdy zamiast β -kariofilenu (**3**) użyje się izokariofilenu (**5**).



8.5 Narysuj wzory strukturalne związków **Ka** i **Kb**. *Wskazówka: Ka + Kb są parami diastereoizomerów.*

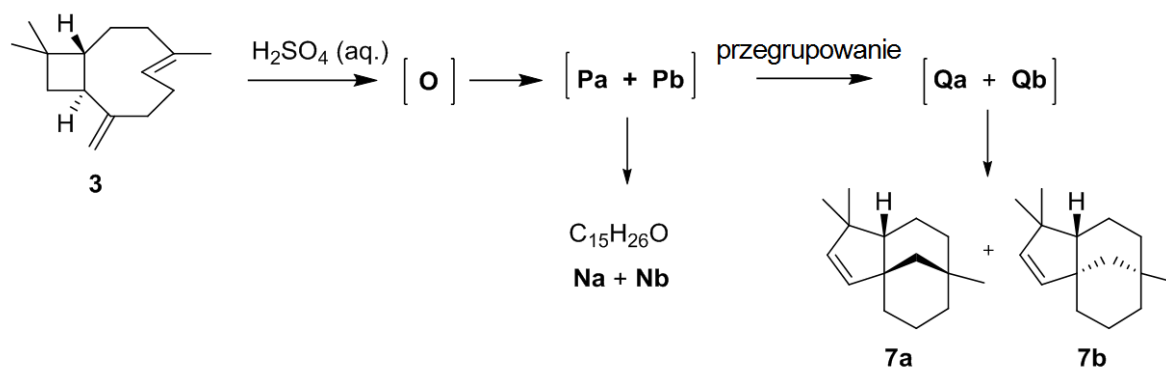
Znaczone izotopowo związki są nieocenionym narzędziem do badania mechanizmów reakcji, ustalania struktury oraz badań metodą spektroskopii mas albo NMR. Spójrzmy na syntezę niektórych znaczonych izotopowo analogów β -kariofilenu.



reflux = ogrzewanie mieszaniny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną

8.6 Narysuj wzory związków **L** oraz **M**, uwzględniając ich właściwą stereochemię.

β -Kariofilen (**3**) ulega katalizowanej kwasem cyklizacji, która prowadzi do skomplikowanej mieszaniny produktów. Wśród nich w największej ilości tworzą się pary diastereoizomerów **Na** + **Nb** oraz **7a** + **7b**. Reakcja rozpoczyna się od protonowania bardziej reaktywnego wewnętrznego wiązania podwójnego z utworzeniem kationu **O**. Ten cyklizuje bez rozrywania pojedynczego wiązania węgiel-węgiel tworząc diastereomeryczne tricykliczne kationy **Pa** i **Pb**, które ulegają uwodnieniu tworząc docelowe alkohole **Na** i **Nb**. Alternatywnie, kationy **Pa** i **Pb** przegrupowują się z rozrywaniem pojedynczego wiązania węgiel-węgiel do kationów **Qa** i **Qb**, które ulegają deprotonowaniu tworząc związki **7a** i **7b**.



8.7 Narysuj wzory **trzech** związków pośrednich: **O**, **Pa**, **Qa** prowadzących do diastereomeru **7a**, uwzględniając ich właściwą stereochemię.

8.8 Narysuj wzory strukturalne diastereoizomerów **Na** + **Nb** (o wzorze sumarycznym $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$).

ZADANIA LABORATORYJNE

Odczynniki

Do wszystkich zadań

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS
Dejonizowana woda w: Tryskawka z wodą (na stanowisku) Plastikowa butelka (na stanowisku) Plastikowy kanister (pod wyciągiem)	Water	Nieszkodliwy

Do zadania P1

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS
Etanol , 100 cm ³ w tryskawce (na stanowisku)	Ethanol	H225, H319
2-Acetonafon : ok. 0.002 g w szklanej fiołce, wzorzec dla TLC 0,500 g w szklanej fiołce	Standard A Reactant A	H302, H315, H319, H335, H411
2,4-Dinitrofenylohydrazyna , zawierająca 33% (w/w) wody, 0,300 g w szklanej fiołce	DNPH	H228, H302
Roztwór wybielacza, zawierający 4,7% NaClO , 13,5 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	Bleach	H290, H314, H400
Octan etylu , 15 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	EtOAc	H225, H319, H336
Eluent dla cienkowarstwowej chromatografii, heksan/octan etylu 4:1 (v/v), 5 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 ¹
5% Na₂CO₃ , wodny roztwór, 20 cm ³ w plastikowej butelce	5% Na₂CO₃	H319
20% wodny roztwór HCl , 15 cm ³ w plastikowej butelce	20% HCl	H290, H314, H319, H335 i inne

Do zadania P2

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS ¹
8 mmol dm ⁻³ luminol w 0,4 mol dm ⁻³ wodnym roztworze NaOH , 50 cm ³ w plastikowej butelce	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
2,00 mmol dm ⁻³ wodny roztwór CuSO₄ , 25 cm ³ w plastikowej butelce	Cu	Nieszkodliwy
2,00 mol dm ⁻³ wodny roztwór H₂O₂ , 12 cm ³ w małej plastikowej butelce	H₂O₂ conc.	H302, H315, H318
0,100 mol dm ⁻³ wodny roztwór chlorowodoru cysteiny , 12 cm ³ w małej plastikowej butelce	Cys conc.	Nieszkodliwy

¹ Określenia szkodliwości GHS dla heksanów.

Woda , 50 cm ³ w plastikowej butelce	Water	Nieszkodliwy
--	--------------	--------------

Do zadania P3

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS ¹
Próbka wody mineralnej , 400 cm ³ w butelce plastikowej (na stanowisku)	Sample	Nieszkodliwy
Roztwór 3 mol dm ⁻³ NH₄Cl / 3 mol dm ⁻³ NH₃ w wodzie, 15 cm ³ w plastikowej butelce	Buffer	H302, H319, H314, H400
Stały NaCl , 10 g w plastikowej butelce	NaCl	H319
Czerń eriochromowa T , mieszanina ze wskaźnikiem w plastikowej butelce	EBT	H319
Błękit bromotymolowy , roztwór wskaźnika w plastikowej butelce	BTB	H302, H315, H319
Mianowany roztwór 5,965 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ etylenodiaminotetraoctanu disodu , 200 cm ³ w plastikowej butelce (na stanowisku)	EDTA	H302, H315, H319, H335
Mianowany roztwór 0.2660 mol dm ⁻³ NaOH , 250 cm ³ w plastikowej butelce (na stanowisku)	NaOH	H314
Silnie kwasowa żywica kationowymienna , w formie H ⁺ , 50 cm ³ napęczniałego materiału przemycanego wodą dejonizowaną w plastikowej butelce	Catex	H319

Wypożyczenie

Do wszystkich zadań

Sprzęt wspólny	Ilość
Chusteczki bibułowe	1 pudełko na 2–4 osoby
Koszyk na odpady papierowe (bibułowe) (na stanowisku, w pobliżu zlewu)	1 na 4
Rękawiczki nitrylowe (pod wyciągiem)	1 pudełko na laboratorium
Sprzęt osobisty	
Okulary ochronne	1
Statyw do pipet (na stanowisku)	1
Gruszka do pipet	1
Zlewka szklana, 100 cm ³ , zawierająca: pręt szklany, plastikową łyżeczkę, łopatkę metalową, szczypczyki, marker, ołówek, linijkę	po 1 sztuce

Do zadania P1 (w białym koszyku, jeśli nie zaznaczono inaczej)

Sprzęt wspólny	Ilość
----------------	-------

Lampa UV (pod wyciągiem)	1 na do 12 osób
Źródło podciśnienia (plastikowy wąż próżniowy z zaworem, na stanowisku)	1 na 2 osoby
Sprzęt osobisty	
Mieszadło z ogrzewaniem (na stanowisku) z: sondą temperaturową, krystalizatorem z metalowym spinaczem	po 1 sztuce
Statyw laboratoryjny (na stanowisku) z: z przymocowaną małą łapą z przymocowaną dużą łapą	po 1 sztuce
Plastikowa butelka na odpady organiczne (Organic waste) (na stanowisku)	1
Pierścień metalowy otwarty	1
Kolba okrągłodenna, 50 cm ³ , z mieszadłem magnetycznym	1
Cylinder miarowy, 10 cm ³	1
Chłodnica zwrotna	1
Rozdzielacz, 100 cm ³ , z korkiem	1
Kolba Erlenmeyera bez szlif, 50 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera bez szlif, 25 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera ze szlifem, 50 cm ³	1
Lejek szklany	1
Kolba ssawkowa, 100 cm ³	1
Łącznik gumowy do lejka do sączenia	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S2 (biała etykieta)	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S3 (pomarańczowa etykieta)	1
Zlewka szklana, 50 cm ³ , przykryta szalką Petriego	1
Szklana zlewka, 150 cm ³	1
Kapilara do nanoszenia próbek TLC, z podziałką, 5 µl	3
Zamykana torebka z 5 papierkami wskaźnikowymi pH i jedną skalą pH	1
Zamykana torebka z 2 płytkami TLC	1
Pipeta Pasteura szklana	4
Gruszka gumowa "smoczek"	1
Buteleczek szklany oznaczony jako Student code B do produktu reakcji haloformowej	1
Buteleczek szklany oznaczony jako Student code C do produktu reakcji z odczynnikiem Brady'ego.	1

Do zadania P2

Sprzęt osobisty	Ilość
Stoper	1

Cyfrowy termometr i kartka z jego stałą kalibracyjną	1
Kolba miarowa, 50 cm ³	1
Pipeta jednomiarowa, 5 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Pipeta z podziałką, 5 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	3
Pipeta z podziałką, 1 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	2
Butelka plastikowa oznaczona jako H₂O₂ dil. – do rozcieńczonego roztworu podstawowego H ₂ O ₂ , 50 cm ³	1
Butelka plastikowa oznaczona jako Cys dil. - do rozcieńczonego roztworu chlorowodoru cysteiny (cysteine.HCl), 50 cm ³	1
Czarna probówka, 15 cm ³	1
Mała probówka do wirówki, bez zamknięcia, 1,5 cm ³	1
Zlewka plastikowa, 25 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera, 100 cm ³	1

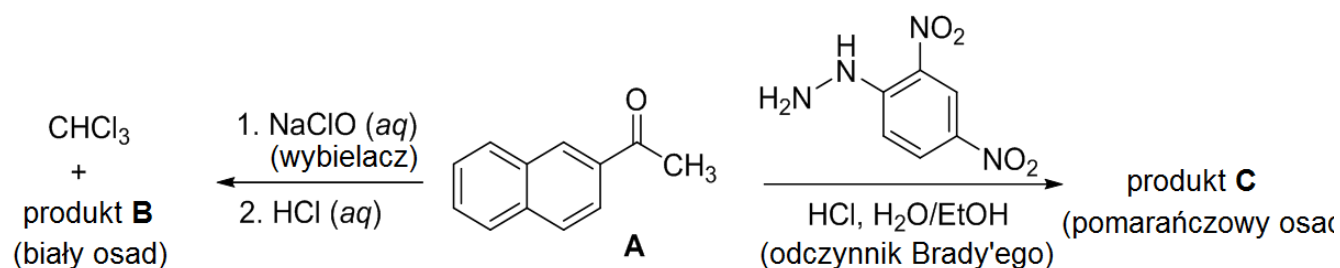
Do zadania P3

Sprzęt osobisty	Ilość
Statyw laboratoryjny (na stanowisku) z: kartką białego papieru łapą do biurety biuretą, 25 cm ³	Po 1 sztuce
Pipeta jednomiarowa, 50 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Pipeta jednomiarowa, 10 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Lejek szklany	1
Cylinder miarowy, 5 cm ³	1
Kolba do miareczkowania (kolba o płaskim dnie), 250 cm ³	2
Kolba Erlenmeyera, 250 cm ³	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S1 (niebieska etykieta)	1
Zlewka szklana, 100 cm ³	2
Zlewka szklana, 250 cm ³	1
Pipeta Pasteura plastikowa, mała średnica nóżki, bez podziałki	2
Pipeta Pasteura plastikowa, duża średnica nóżki, z podziałką	1
Zamykana torebka z 5 papierkami wskaźnikowymi pH i jedną skalą pH	1
Zamykana torebka z 5 paskami bibuły filtracyjnej (absorbującej)	1
Butelka plastikowa “Waste catex” (na stanowisku)	1

Zadanie P1. Reakcja haloformowa z wybielaczem

Próby charakterystyczne służą w chemii organicznej do identyfikacji grup funkcyjnych w nieznanach związkach. W tym zadaniu należy przeprowadzić dwie przykładowe reakcje charakterystyczne w skali preparatywnej z (2-naftylo)etanonem (**A**, 2-acetonafton):

- Reakcja haloformowa jest próbą charakterystyczną dla metyloketonów. Polega ona na reakcji z wodnym roztworem halogenianu(I) w środowisku zasadowym, w wyniku której powstają: kwas karboksyowy (produkt **B**) oraz haloform (trihalometan).
- W wyniku reakcji grupy karbonylowej w aldehydzie albo ketonie z odczynnikiem Brady'ego (kwaśny roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny) tworzy się pomarańczowy osad hydrazonu (produkt **C**).



P1.1 Narysuj wzory związków (produktów) **B** oraz **C**.

Uwagi:

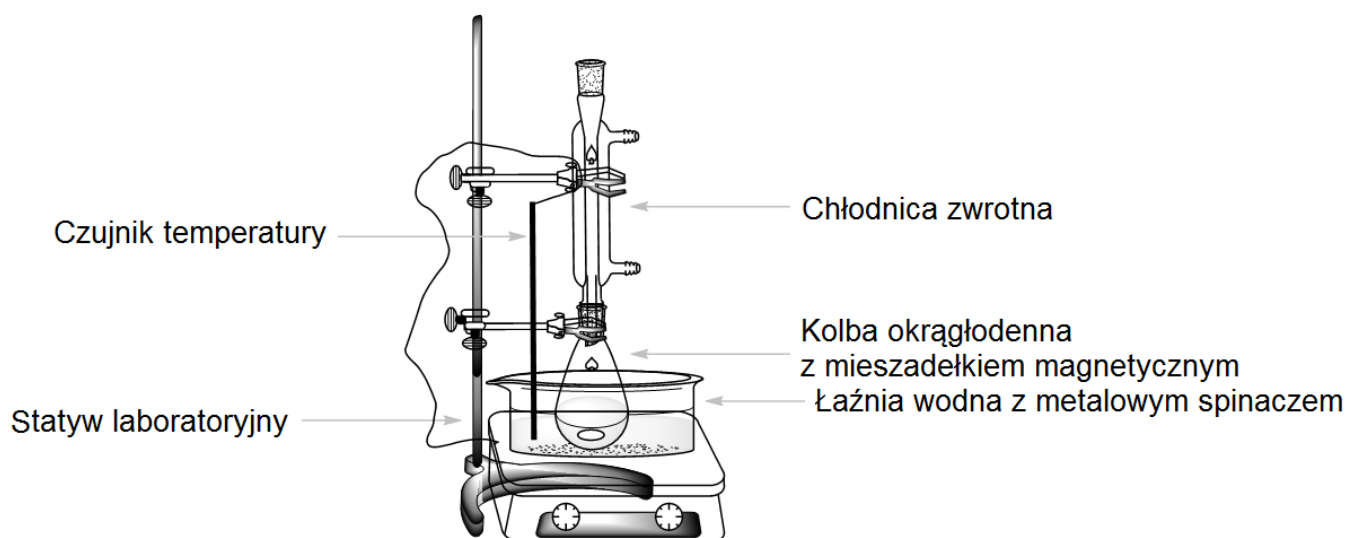
- Ocena końcowa będzie uwzględniała wartości R_f związków **A** i **B** obliczone na podstawie wykonanej płytki TLC (płytką 1) oraz jakości i ilości przekazanych do oceny związków **B** i **C**.
- Jakość otrzymanych przez Ciebie produktów będzie oceniana na podstawie płytki TLC i temperatur topnienia.
- Ilość dostarczonego roztworu podchlorynu [chloranu(I)] jest niewystarczająca do przeprowadzenia całego związku **A** w produkt **B**. Masz za zadanie odzyskać nieprzereagowany substrat **A** za pomocą ekstrakcji kwasowo-zasadowej i wydzielić go po reakcji z odczynnikiem Brady'ego w postaci hydrazonu **C**. Ocenie będzie podlegać połączona wydajność produktów **B** i **C**.

Przepis wykonawczy

I. Reakcja haloformowa

- Włącz mieszadło magnetyczne i ustaw prędkość obrotów na 540 rpm. Zanurz czujnik temperatury w łaźni wodnej prawie do dna, zawieszając przewód na górnej łapie i ustaw temperaturę na 80 °C.
- Przenieś 0,500 g 2-acetonaftonu z naczynka opisanego jako **Reactant A** do kolby okrągłodennej (gruszkowej) poj. 50 cm³ zawierającej mieszadło magnetyczne. Odmierz 3 cm³ etanolu (z plastikowej tryskawki) do cylindra miarowego i użyj go do przeniesienia ilościowo pozostałości związku **A** do kolby okrągłodennej za pomocą szklanej pipety Pasteura.

- Umieść kolbę okrągłodenną w gorącej łaźni wodnej. Dołącz chłodnicę zwrotną (podłączenie wody nie jest potrzebne) i zabezpiecz jej górną część za pomocą większej łapy nie ściskając zbyt mocno, jak pokazano na Rys. 1. Mieszając doprowadź do rozpuszczenia związku **A**.



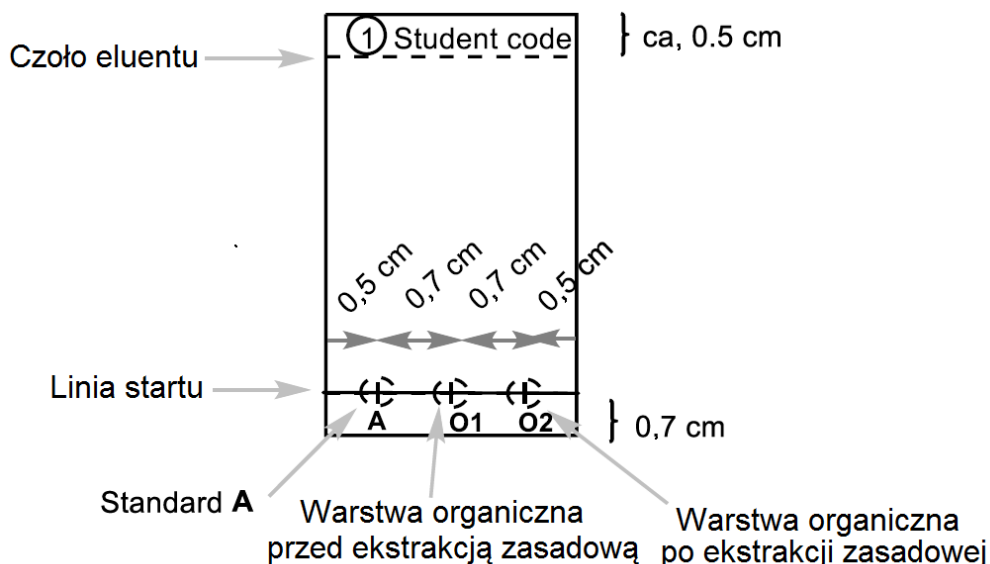
Rys. 1. Zestaw do ogrzewania mieszaniny reakcyjnej na łaźni wodnej.

- Gdy temperatura łaźni osiągnie $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, dodaj powoli roztwór NaClO (**Bleach**) do mieszaniny reakcyjnej przez górny wylot chłodnicy zwrotnej używając małego lejka szklanego. Ogrzewaj mieszaninę reakcyjną w ciągu 60 minut, mieszając i utrzymując w tym czasie temperaturę w przedziale $75 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Po tym czasie wyłącz ogrzewanie, poluzuj górną łapę i podnieś kolbę reakcyjną znad łaźni wodnej. (Uwaga! Dotykaj tylko łap, ponieważ kolba jest gorąca). Pozostaw mieszaninę reakcyjną na 15 minut w celu ochłodzenia.

II. Dalsze postępowanie z mieszaniną reakcyjną

- Umieść rozdzielacz w metalowym pierścieniu i podstaw kolbę Erlenmeyera bez szlifu o poj. 50 cm^3 . Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przelej za pomocą szklanego lejka do rozdzielacza. Usuń mieszadło magnetyczne z lejka za pomocą szczypiec. Odmierz 5 cm^3 octanu etylu (**EtOAc**) i popłucz nim kolbę reakcyjną. Roztwór po płukaniu dodaj do rozdzielacza za pomocą szklanej pipety Pasteura.
- Wykonaj ekstrakcję. Odczekaj, aż warstwy się rozdzielą. Zbierz warstwę wodną do kolby Erlenmeyera bez szlifu poj. 50 cm^3 . Używając małego lejka szklanego przelej warstwę organiczną przez górną szyjkę rozdzielacza do kolby Erlenmeyera poj. 25 cm^3 . Zatrzymaj obie warstwy!
- Używając małego lejka przelej warstwę wodną z kolby Erlenmeyera poj. 50 cm^3 z powrotem do rozdzielacza. Odmierz kolejne 5 cm^3 octanu etylu i powtórz ekstrakcję (etap II.2). Połącz warstwy organiczne razem w kolbie Erlenmeyera poj. 25 cm^3 . Zatrzymaj obie warstwy!
- Przygotuj swoją płytkę TLC. Sprawdź jej stan przed użyciem. Nieużywane uszkodzone płytki będą wymieniane na żądanie bez punktów karnych. Narysuj ołówkiem linię startową i zaznacz

punkty do nanoszenia substancji. Napisz na płytce "1" w kółku i Twój numer kodowy na górze płytki jak pokazano na Rys. 2. Rozpuść otrzymaną próbkę 2-acetonaftonu w naczynku (**Standard A**) w ok. 2 cm³ etanolu (około jednej pełnej szklanej pipety Pasteura). Zaznacz trzy pozycje plamek i podpisz je jako **A**, **O1**, i **O2**. Nanieś 1 µl (jedna kreska na 5 µl kapilarze) standardu **A** i połączone fazy organiczne z etapu II.3 (**O1**). Plamkę **O2** dodasz później.



Rys. 2. Instrukcja przygotowania płytki TLC.

5. Połączone warstwy organiczne poddaj dwukrotnej ekstrakcji z 5% Na₂CO₃ używając za każdym razem 5 cm³ roztworu Na₂CO₃. Zbierz warstwę wodną do tej samej kolby Erlenmeyera poj. 50 cm³ bez szlifu zawierającą warstwę wodną z pierwszej ekstrakcji.
6. Przemyj warstwę organiczną w rozdzielaczu za pomocą 5 cm³ dejonizowanej wody. Dodaj tę warstwę wodną do połączonych wodnych ekstraktów. Wlej warstwę organiczną (**O2**) przez górną szyjkę rozdzielacza do kolby Erlenmeyera poj. 50 cm³ ze szlifem. Nanieś 1 µl roztworu **O2** na Twoją płytkę TLC przygotowaną w etapie II.4 (Płytką 1).
7. Wykonaj analizę TLC. Do zlewki poj. 50 cm³ wlej ok. 2 cm³ roztworu "**TLC eluent**". Włóż płytkę, przykryj szalką Petriego i rozwiń płytkę aż eluent dojdzie do ok. 0,5 cm od górnego brzegu płytki. Wyciągnij płytkę za pomocą szczypec, zaznacz linię frontu eluenta i wysusz płytkę na powietrzu. Wstaw płytkę TLC pod lampę UV pod wyciągiem. Zaznacz ołówkiem wszystkie widoczne plamki i oblicz wartości R_f związku **A** i produktu **B**. Włóż swoją płytkę TLC do plastikowej torebki.

Uwaga 1: Związek **B** może tworzyć "ogon" na płytce TLC. Dlatego unikaj naniesienia zbyt dużej ilości próbki.

Uwaga 2: W niektórych przypadkach w pozycjach **O1** i **O2** – połączonych faz organicznych - mogą być widoczne dwie dodatkowe plamki produktów ubocznych o bardzo małej intensywności. W takim przypadku oblicz wartość R_f plamki(ek) o największej intensywności.

Uwaga 3: Jeżeli warstwa organiczna **O2** ciągle zawiera oba związki, materiał wyjściowy **A** i produkt **B**, należy powtórzyć ekstrakcję z roztworem Na₂CO₃ i wodą (etapy II.5 i II.6). W takim przypadku wykonaj i oddaj do oceny drugą płytkę TLC po powtórnej ekstrakcji (Płytką 2),

nanosząc tylko związek **A** i warstwę organiczną **O2**. Zaznacz numer „2” w kółku i Twój numer kodowy na górze płytki TLC. Użyj nowej porcji eluentu do rozwinięcia Płytki 2.

P1.2 Odpowiedz na następujące pytania odnośnie Twojej(ich) płytki(ek). Na Płytkce 1 oblicz wartości R_f standardu **A** i produktu **B**. Wyniki podaj z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.

Na podstawie analizy TLC, Twoja warstwa organiczna O1 zawiera:		
	TAK	NIE
Materiał wyjściowy A	☐	☐
Produkt B	☐	☐
Na podstawie analizy TLC, Twoja końcowa warstwa organiczna O2 zawiera:		
	TAK	NIE
Materiał wyjściowy A	☐	☐
Produkt B	☐	☐
Obliczenie wartości $R_f(A)$		
$R_f(A) =$		
Obliczenie wartości $R_f(B)$		
$R_f(B) =$		

III. Reakcja z odczynnikiem Brady’ego

Uwaga: Używaj rękawic! Odczynnik Brady’ego brudzi skórę i wszystkie powierzchnie. Zmywaj jakiegokolwiek plamy natychmiast etanolem! Zmieniaj rękawice jeśli potrzeba.

6. Przygotuj łąźnię wodną ogrzaną do 80 °C. Umieść mieszadło magnetyczne w kolbie Erlenmeyera poj. 50 cm³ ze szlifem zawierającej warstwę organiczną **O2** z etapu II.6 i dodaj 0,300 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny (**DNPH**). W cylindrze miarowym odmierz 10 cm³ etanolu. Za pomocą szklanej pipety Pasteura, popłucz naczynko szklane 5 x 2 cm³ etanolu, aby przenieść ilościowo całą **DNPH** do kolby Erlenmeyera. Umieść kolbę Erlenmeyera w gorącej łąźni wodnej, przyłącz chłodnicę zwrotną (podobnie jak na Rys. 1) przemytą etanolem. Przez górę chłodnicy, używając lejka dodaj 3 cm³ 20% HCl i mieszaj zawartość kolby w 80 °C w ciągu 2 minut. Zaczynają się tworzyć drobne pomarańczowe kryształy produktu **C**. Po tym czasie wyłącz ogrzewanie. Podnieś kolbę reakcyjną ponad łąźnię wodną (*Uwaga!* Dotykaj tylko łap, ponieważ kolba jest gorąca). Pozostaw mieszaninę reakcyjną na 15 minut w celu ochłodzenia, a następnie umieść ją w łąźni z zimną wodą (przygotowaną z zimnej wody kranowej w zlewce poj. 150 cm³).

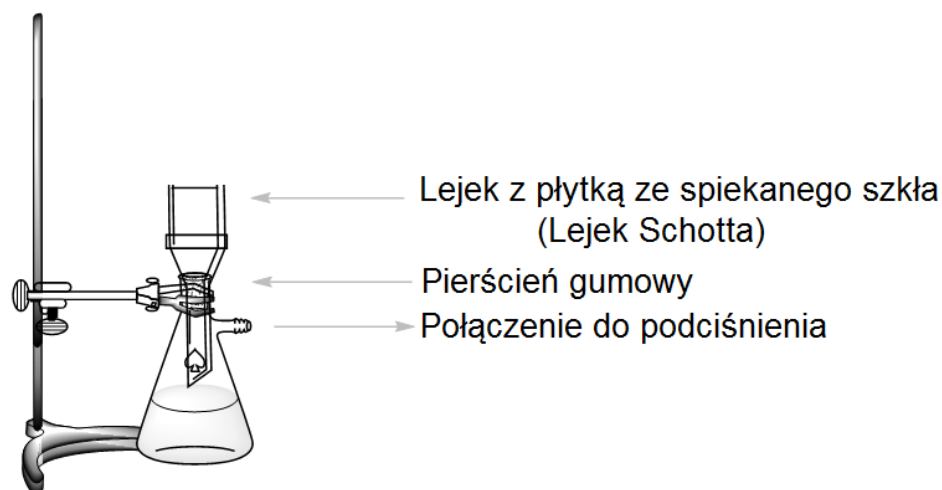
IV. Wyizolowanie produktów

1. Sprawdź pH połączonych warstw wodnych z etapu II.6. W celu zakwaszenia dodaj ostrożnie roztwór 20% HCl mieszając bagietką szklaną (ok. 2 cm³ roztworu HCl powinno wystarczyć) do

pH ok. 2 (sprawdzaj pH za pomocą papierków wskaźnikowych). Tworzy się biały osad produktu **B**.

2. Zestaw układ do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (Rys. 3) używając lejka ze szkła porowatego (lejek Schotta) o porowatości **S2** (z białą naklejką) i umieść go w statywie laboratoryjnym za pomocą małej łapy. Połącz kolbę ssawkową ze źródłem podciśnienia. Wlej zawiesinę produktu **B** (etap IV.1) do lejka ze spiekami, poczekaj aż osad opadnie i wtedy ustaw kran w pozycji ssania (otwórz zawór). *Uwaga:* powiadom asystenta przed podłączeniem ssania i po jego zakończeniu! Przemyj osad dwa razy porcjami po 6 cm³ wody dejonizowanej, aż pH wycieku wyniesie ok 6. Pozostaw ssanie na 5 minut w celu podsuszenia produktu. Odłącz źródło podciśnienia. Za pomocą metalowej łopatki przenieś biały produkt B do szklanego naczynka oznaczonego „**Student code B**” i pozostaw je odkryte na stole do wysuszenia. Przesącz wodny wylej do zlewu, a kolbę ssawkową umyj.

Uwaga: Uważaj, aby nie zdrapać spiekanego szkła do Twojego produktu!



Rys. 3. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

3. Zestaw układ do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem używając lejka ze szkła porowatego o porowatości **S3** (z pomarańczową naklejką) podobnie jak w etapie IV.2. Wlej zawiesinę produktu **C** (etap III) do lejka, odczekaj chwilę i ustaw kran na ssanie (otwórz zawór). **NIE** mieszaj ani **NIE** skrob osadu łopatką w czasie filtrowania i przemywania, ponieważ w przeciwnym razie osad może przejść przez saczek. Przemyj osad trzy razy za pomocą etanolu (3 x 5 cm³, 15 cm³ w sumie) aż krople wycieku wykażą neutralne pH. Pozostaw ssanie na ok. 5 minut. Odłącz kolbę od źródła podciśnienia. Za pomocą metalowej łopatki przenieś pomarańczowy produkt C do szklanego naczynka oznaczonego jako „**Student code C**” i pozostaw je odkryte na stole do wysuszenia. Zebrany przesącz wylej do butelki z napisem „**Organic waste**”.

Uwaga: Jeżeli osad przejdzie przez lejek ze spiekami, zawiesinę należy przesączyć ponownie. Jeżeli osad ciągle przechodzi przez lejek poproś asystenta o konsultację.

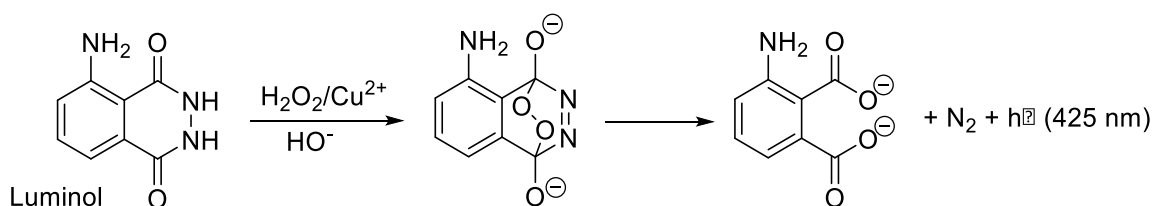
Asystent na Twojej sali powinien odebrać od Ciebie następujące materiały oraz podpisać Twoją kartę odpowiedzi:

- Naczynka szklane oznaczone jako „**Student code B**” oraz „**Student code C**” z Twoimi produktami,

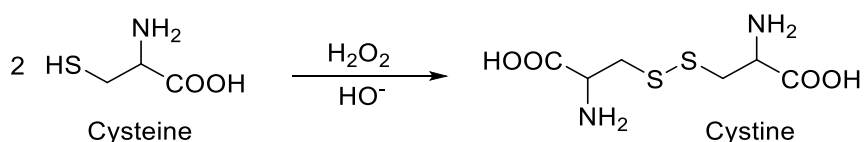
- Płytki TLC w zamykanej plastikowej torebce z podanym Twoim numerem kodowym.

Zadanie P2. Świecąca reakcja zegarowa

Luminol jest dobrze znany jako źródło luminescencji. W obecności odpowiedniego katalizatora redoks, np. Cu^{2+} , może ulegać reakcji z utleniaczami, najczęściej z H_2O_2 , tworząc produkty we wzbudzonych stanach elektronowych, Uwalniają one nadmiarową energię emitując błękitne światło.



Sposób postępowania może zostać tak zmodyfikowany, aby proces ten stał się reakcją zegarową, w której światło pojawia się po pewnym czasie indukcji. W wyniku dodania cysteiny, Cu(II) ulega redukcji do Cu(I) , wychwytywanego w postaci kompleksu Cu(I) –cysteina, który nie sprzyja utlenianiu luminolu. To inhibitowanie jest jednak tylko przejściowe. Cykl reakcji z udziałem H_2O_2 prowadzi do stopniowego utleniania cysteiny:



W końcu cała ilość cysteiny ulega zużyciu, Cu(I) ulega reutlenieniu do Cu(II) , które odzyskuje swoją aktywność katalityczną. Wskazuje na to błysk niebieskiej luminescencji. Czas jaki upływa do momentu pojawienia się tego błysku można wykorzystać do badania szybkości reakcji utleniania cysteiny, katalizowanego przez Cu .

Sposób postępowania

Bądź ostrożny: Zawsze utrzymuj wszystkie roztwory i pipety z dala od płytek grzejnych!

Umiarkowane zmiany temperatury nie są problemem, ponieważ Twoje wyniki zostaną ocenione na podstawie aktualnych temperatur przebiegu reakcji, podanych przez Ciebie. Nie stracisz żadnych punktów, jeśli Twoje dane eksperymentalne zostaną uzyskane dla różnych temperatur. Musisz jednak unikać nadmiernego ogrzewania, np. poprzez umieszczanie roztworów lub pipet w pobliżu płytki grzejnej.

Uwaga: Zapisuj wszystkie wartości z wymaganą liczbą cyfr znaczących lub miejsc dziesiętnych. Przesadne zaokrąglanie może uniemożliwić odróżnienie odpowiedzi prawidłowej od nieprawidłowej.

Ogólny plan eksperymentu

W części I rozcieńczysz dwa podstawowe roztwory, dostarczone jako stężone. W części II przeprowadzisz pomiary czasów przebiegu reakcji zegarowej dla dwóch różnych zbiorów stężeń, opisanych w Tabeli poniżej:

	Objętość w czarnej probówce			W probówce do wirówki	
	Woda	Luminol w NaOH	Cys dil. (rozc.)	Cu	H ₂ O ₂ dil. (rozc.)
Zbiór stęż. #1	3,00 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,70 cm ³
Zbiór stęż. #2	3,30 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,40 cm ³

Zaleca się, aby przed rozpoczęciem pomiarów podlegających ocenie zaznajomić się ze sposobem postępowania poprzez przeprowadzenie próbnego doświadczenia.

Ze względu na to, że szybkość reakcji zależy od temperatury, musisz zapisywać aktualną temperaturę dla każdego powtarzanego doświadczenia. Temperatury mieszanin reakcyjnych powinny być mierzone NATYCHMIAST PO zapisaniu czasu trwania reakcji, potrzebnego do powstania błysku niebieskiego światła.

Opracowując dane, należy skorygować każdą temperaturę odczytaną na wyświetlaczu termometru poprzez jej zsumowanie ze stałą kalibracji termometru. Ta stała wartość została wydrukowana na kawałku papieru, znajdującego się w koszyku z materiałami do Zadania 2.

Następnie, każdy czas reakcji $t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$ zaobserwowany dla $x\text{ }^{\circ}\text{C}$ (skorygowanych) musi zostać przekształcony do czasu $t(25\text{ }^{\circ}\text{C})$, który byłby obserwowany dla $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taka normalizacja czasów reakcji do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ polega na prostym pomnożeniu $t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$ przez współczynnik normalizacyjny $n_{x \rightarrow 25}$:

$$t(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$$

Wartości współczynników normalizacyjnych $n_{x \rightarrow 25}$ odpowiadających różnym temperaturom zestawione są w Tabeli P2, umieszczonej na końcu tego zadania.

I. Rozcieńczanie stężonych roztworów podstawowych

Roztwory H₂O₂ (2,00 mol dm⁻³) i cysteiny (0,100 mol dm⁻³) zostały dostarczone jako stężone i oznaczone, odpowiednio, jako **H₂O₂ conc.** i **Cys conc.** Za pomocą jednomiarowej pipety o poj. 5 cm³ i kolbki miarowej o poj. 50 cm³ rozcieńcz 5,00 cm³ każdego roztworu do 50,00 cm³, używając wody dejonizowanej i zachowaj rozcieńczone roztwory w butelkach oznaczonych jako **H₂O₂ dil.** i **Cys dil.**

W następnych etapach, w celu odmierzania objętości roztworów w kolejnych etapach, przypisz jedną konkretną pipetę z podziałką do każdej butelki. Pipety o poj. 5 cm³ są przeznaczone do odmierzania „**Luminol in NaOH**”, „**Cys dil.**” oraz „**Water**”. Pipety o poj. 1 cm³ są przeznaczone do odmierzania **Cu** (2.00 mmol dm⁻³) oraz „**H₂O₂ dil.**”

II. Reakcja zegarowa – sposób postępowania

Uwaga: Przed rozpoczęciem eksperymentu przeczytaj dokładnie cały jego opis w części II.

1. Umieść czarną probówkę wewnątrz kolbki Erlenmeyera służącej jako statyw. Używając odpowiednio przypisanych pipet, napełnij probówkę podanymi w Tabeli objętościami wody („**Water**”), oraz roztworami „**Luminol in NaOH**” i „**Cys dil**”.
2. Umieść małą probówkę do wirówki w małej plastikowej zlewce i napełnij ją podanymi w Tabeli objętościami roztworów **Cu** i **H₂O₂ dil**.
3. **Niezwłocznie** wprowadź małą probówkę wirówkową do czarnej probówki – **delikatnie, nie mieszając** tych dwóch roztworów.
4. Zamknij probówkę za pomocą nakrętki. Upewnij się, że probówka jest szczelnie zamknięta, ponieważ jej zawartość będzie wytrząsana. *Uwaga:* **Nie wywieraj na pokrywkę siły przekraczającej jej maksymalne dokręcenie**, ponieważ wtedy probówka zacznie przeciekać. Jeśli do tego dojdzie, musisz poprosić o zmianę probówki na nową (do procedury tej stosują się ogólne zasady punktów karnych)
5. Miej w gotowości stoper, włączony do pracy w trybie odmierzenia czasu. Rozpocznij pomiar czasu w chwili, gdy zaczynasz wytrząsać zawartość probówki. Musisz prowadzić intensywne wytrząsanie w czasie początkowych 10 sekund, aby oba roztwory dokładnie się wymieszały. Kluczowe znaczenie ma to, aby nie skracać czasu wytrząsania zawartości probówki.
6. Włóż probówkę z powrotem do kolbki Erlenmeyera, odkręć pokrywkę i obserwuj roztwór z bliska. Pomocne może być osłonięcie dłońmi od dostępu światła dziennego. W końcu zauważysz błysk niebieskiego światła następujący w obrębie całego roztworu. W tym momencie zakończ pomiar czasu.
7. Natychmiast wprowadź metalowy czujnik cyfrowego termometru do czarnej probówki. Oczekaj na ustabilizowanie się odczytu temperatury (zwykle 10–30 s) i zapisz zmierzony czas reakcji i temperaturę, w jakiej zachodziła.
8. Za pomocą szczypczyków usuń małą probówkę wirówkową z czarnej probówki. Po zakończeniu każdego doświadczenia opróżnij i umyj obie probówki i osusz je za pomocą chusteczek bibułowych.

Zmierzone dane i ich opracowanie

P2.1 W poniższej Tabeli zapisz swoje wyniki doświadczenia dla zbioru stężeń set #1. Do wyświetlonej temperatury dodaj stałą kalibracji termometru. W Tabeli P2 odszukaj wartość współczynnika normalizacyjnego $n_{x \rightarrow 25}$ dla każdej temperatury i oblicz czasy reakcji znormalizowane do 25°C. W mało prawdopodobnym przypadku, gdy rejestrowane przez Ciebie temperatury nie zostały uwzględnione w Tabeli P2, uzyskasz wartość $n_{x \rightarrow 25}$ u asystenta w laboratorium.

Uwaga: Analogicznie do miareczkowania, gdzie tolerancja względem prawidłowych wartości wynosi $\pm 0,1 \text{ cm}^3$; tolerancja względem prawidłowych wartości znormalizowanych czasów reakcji dla zbioru stężeń set #1 wynosi $\pm 2,3 \text{ s}$.

(Wykonaj tyle powtórzeń doświadczenia, ile uznasz za potrzebne, nie musisz przy tym wypełniać wszystkich wierszy Tabeli. Punkty będą przyznawane wyłącznie za ostatecznie zaakceptowane wartości.)

	Nr doświadczenia	Czas reakcji [s] 1 miejsce dziesiętne	Wyświetlona temperatura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Skorygowana temperatura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Czas reakcji znormalizowany do 25 °C [s] 3 cyfry znaczące
Zbiór stężeń. #1	1				
	2				
	3				
	Przyjęta ostatecznie wartość znormalizowanego czasu reakcji dla zbioru stężeń #1				

P2.2 W poniższej Tabeli zapisz swoje wyniki eksperymentalne, skorygowaną temperaturę i oblicz czasy reakcji znormalizowane do 25 °C dla zbioru stężeń #2.

Uwaga: Analogicznie do miareczkowania, gdzie tolerancja względem prawidłowych wartości wynosi $\pm 0,1 \text{ cm}^3$; tolerancja względem prawidłowych wartości znormalizowanych czasów reakcji dla zbioru stężeń set #2 wynosi $\pm 3,0 \text{ s}$.

(Wykonaj tyle powtórzeń doświadczenia, ile uznasz za potrzebne, nie musisz przy tym wypełniać wszystkich wierszy Tabeli. Punkty będą przyznawane wyłącznie za ostatecznie zaakceptowane wartości.)

	Nr doświadczenia	Czas reakcji [s] 1 miejsce dziesiętne	Wyświetlona temperatura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Skorygowana temperatura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Czas reakcji znormalizowany do 25°C [s] 3 cyfry znaczące
Zbiór stężeń #2	1				
	2				
	3				
	Przyjęta ostatecznie wartość znormalizowanego czasu reakcji dla zbioru stężeń #2				

P2.3 Na podstawie opisu sposobu postępowania i stężeń roztworów podstawowych (wyszczególnionych na liście substancji chemicznych i w części I sposobu postępowania), oblicz początkowe stężenia cysteiny, miedzi i H_2O_2 dla obu zbiorów stężeń.

Wyraż ostatecznie przyjęte czasy reakcji (t_1 i t_2) z części P2.1 i P2.2 w minutach i oblicz odpowiednie szybkości reakcji (v_1 i v_2), wyrażone jako szybkości zmniejszania się stężenia cysteiny, w $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Możesz przyjąć, że szybkość zużywania się cysteiny w czasie trwania reakcji jest stała.

Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach przyjmij wartość 11,50 dla zbioru stężeń #1 i 5,500 dla zbioru stężeń #2, aby użyć ich w dalszych obliczeniach.

	Początkowe stężenia [mmol dm ⁻³] 3 cyfry znaczące			Ostatecznie przyjęty czas reakcji [min] 4 cyfry znaczące	Szybkość reakcji [mmol dm ⁻³ min ⁻¹] 4 cyfry znaczące
	Cysteina	Miedź [Cu]	H ₂ O ₂		
Zbiór stęż. #1					
Zbiór stęż. #2					

P2.4 Zakładając, że równanie kinetyczne reakcji może mieć postać:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

wykorzystaj swoje eksperymentalne dane do wyznaczenia cząstkowego rzędu reakcji p względem H_2O_2 . Zapisz wynik z dokładnością do 2 miejsc po przecinku i pokaż sposób wykonywania obliczeń.

Bardziej realistyczne równanie kinetyczne opisujące zużywanie się cysteiny, jest bardziej skomplikowane i ma postać:

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

P2.5 Na podstawie danych z P2.3, wyznacz zależność szybkości v od $[\text{H}_2\text{O}_2]$ jako funkcję liniową, obliczając jej nachylenie i wyraz wolny. Zapisz oba wyniki z dokładnością do 4 cyfr znaczących. Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, przyjmij wartość 11.50 dla obu parametrów a i b , której będziesz mógł użyć w dalszych obliczeniach.

Odpowiedzi (nie pokazuj obliczeń, ale podaj jednostki):

$$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$$

$$a =$$

$$b =$$

P2.6 Wykorzystaj wartości liczbowe z P2.5 do obliczenia stałych szybkości k_1 i k_2 . Zapisz ich wartości z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

Tabela P2. Współczynniki normalizacyjne $n_{x \rightarrow 25}$ dla przeliczania czas reakcji mierzonych w różnych temperaturach na czasy odpowiadające reakcji prowadzonej w to 25.0 °C (fragment, pełna wersja dostępna na: <https://50icho.eu/problems/icho-2018-problems/>)

Temp. °C	Set #1	Set #2
22.0	0,8017	0,8221
22.1	0,8076	0,8274
22.2	0,8135	0,8328

22.3	0,8195	0,8382
22.4	0,8255	0,8437
22.5	0,8316	0,8492
22.6	0,8377	0,8547
22.7	0,8438	0,8603

22.8	0,8500	0,8659
22.9	0,8563	0,8715
23.0	0,8626	0,8772

Zadanie P3. Identyfikacja wody mineralnej

Słowacja jest bogata w źródła wielu wód mineralnych i termicznych. W szczególności do codziennego spożycia przeznaczone są wody mineralne o zbilansowanym składzie i naturalnej bądź zmodyfikowanej zawartości dwutlenku węgla. Wody te nie zawierają azotanów(III), azotanów(V), fosforanów, fluorków i siarczków, są także wolne od żelaza I manganu.

Stężenia (masowe) najważniejszych jonów są podawane na etykietach.

Twoim zadaniem będzie zidentyfikowanie marki handlowej (z podanych w Tabeli P3.1) Twojej próbki wody mineralnej.

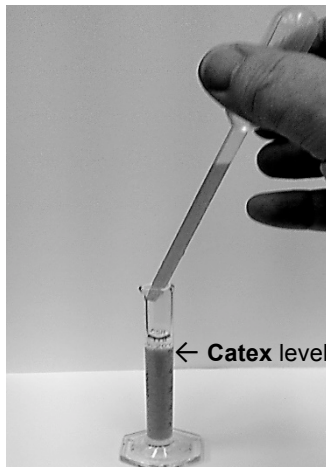
Uwaga: CO₂ został usunięty z próbki.

Table P3.1. Stężenia masowe jonów w wybranych słowackich wodach mineralnych. (dane producenta.)

No.	Marka handlowa	Stężenie masowe jonu, mg dm ⁻³						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Lubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715

Uwagi:

- Stosuj podane
- Masz na kationowymienną przenoszenia nóżce. Jeśli to dejonizowanej wyschnąć).
- Stężenia następujące:
 $c(\text{NaOH}) = 5,965 \times 10^{-3}$



symbole do opisywania obliczeń. stanowisku spęczniałą żywicę (**Catex**) w formie H^+ . Do jej używaj pipety Pasteura o grubej potrzebne, możesz dodać więcej wody do żywicy (która nie powinna

mianowanych roztworów są
 $0,2660 \text{ mol dm}^{-3}$ $c(\text{EDTA}) =$
 mol dm^{-3}

Sposób postępowania

1.a Odmierz $5,00 \text{ cm}^3$ Catexu do cylindra miarowego (objętość $V1$). Następnie, używając wody dejonizowanej, przenieś Catex ilościowo do kolby do miareczkowania. Dodaj odpowiednią ilość wody dejonizowanej, tak aby zawiesina mogła być łatwo wprowadzona w ruch wirowy i aby można było obserwować barwę roztworu nad Catexem.

1.b Dodaj 3–4 krople wskaźnika – błękitu bromotymolowego (**BTB**) i ok. 1 g (pół łyżki) stałego NaCl. Gdy NaCl rozpuści się, miareczkuj całą zawiesinę mianowanym roztworem wodorotlenku sodu (objętość $V2$) do zmiany zabarwienia z żółtej na niebieską. W pobliżu punktu równoważności miareczkuj powoli i mieszaj wydajnie ruchem wirowym, tak aby każda porcja analitu pozostająca wewnątrz szkieletu Catexu mogła przedyfundować do roztworu. W miarę potrzeby powtórz ten eksperyment.

1.c Po zakończeniu miareczkowania zdekantuj i usuń większość wodnego roztworu znad Catexu w kolbce do miareczkowania i przenieś zawiesinę do pojemnika "**Waste catex**".

P3.1 Zapisz wszystkie reakcje chemiczne, które zachodzą w Etapie 1. Dla Catexu w formie H^+ użyj symbolu R-H, a wskaźnik oznacz jako HInd.

P3.2 Wprowadź do Tabeli poniżej eksperymentalne wartości i wartość ostatecznie zaakceptowaną w Etapie 1.

(Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

(Nie jest potrzebne wypełnienie wozu, tylko wierzchołka wierzchołków.)		
Nr analizy	Objętość Catexu V1 [cm³]	Zużycie NaOH V2 [cm³]
1	5,00	
2		
3		
Ostatecznie przyjęta wartość V2		

4 cyfry znaczące

P3.3 Na podstawie ostatecznie przyjętej wartości V_2 , oblicz objętościową pojemność wymienną jonitu $Q_V(H^+)$ w mmol cm^{-3} .

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $Q_V(H^+)$, w dalszych obliczeniach użyj wartości $1,40 \text{ mmol cm}^{-3}$.

2.a Za pomocą cylindra miarowego odmierzyć $5,00 \text{ cm}^3$ spęcniałego Catexu (objętość V_3). Przenieść odmierzoną ilość Catexu ilościowo do zlewki o pojemności 250 cm^3 . Używając pipety o poj. $50,00 \text{ cm}^3$, dodać swoją próbkę (objętość V_4). Mieszać zawartość od czasu do czasu ruchem wirowym przez ok. 5 minut. Użyć kolbki Erlenmeyera jako statywu dla lejka i w celu zebrania przesącza. Następnie odfiltruj Catex za pomocą lejka ze spiekem (stopień porowatości **S1**) i przemyj go wodą dejonizowaną do osiągnięcia neutralnego pH (sprawdź za pomocą papierka wskaźnikowego). Usunąć przesącz.

2.b Używając wody dejonizowanej przenieść ilościowo Catex z lejka do kolby do miareczkowania.

2.c Dodać 3–4 krople wskaźnika - błękitu bromotymolowego i ok. 1 g (pół łyżki) stałego NaCl i miareczkują zawieszinę mianowanym roztworem wodorotlenku sodu (objętość V_5) do zmiany barwy z żółtej na niebieską. W miarę potrzeby powtórzyć doświadczenie.

2.d Po zakończeniu miareczkowania, zdekantuj i pozbadź się większości wodnego roztworu nad Catexem w kolbie do miareczkowania. Przenieść zawieszinę do pojemnika "**Waste catex**".

P3.4 Napisz równania reakcji z udziałem wymieniacza jonowego. Jednowartościowe i dwuwartościowe jony powinny być oznaczone, odpowiednio, jako M^+ i M^{2+} .

P3.5 Do poniższej Tabeli wprowadź eksperymentalne i ostatecznie przyjęte wartości wyznaczone w Etapie 2.

(Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

Nr analizy	Objętość Catexu V3 [cm ³]	Objętość próbki V4 [cm ³]	Zużycie NaOH V5 [cm ³]
1	5,00	50,00	
2			
3			
Ostatecznie przyjęta wartość V5 4 cyfry znaczące			

P3.6 Przyjmij, że wszystkie jony w Twoim roztworze to jony M^+ . Na podstawie ostatecznie przyjętej wartości V_5 oblicz molowe stężenie kationów (jako molowe stężenie M^+) w wodzie

mineralnej, $c^*(M^+)$ w mmol dm^{-3} . Pokaż sposób obliczania całkowitej równoważnej zawartości kationów,.

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $c^*(M^+)$, w dalszych obliczeniach, użyj wartości $35,00 \text{ mmol dm}^{-3}$.

W następnym etapie przeprowadzisz analizę kompleksometryczną, w celu wyznaczenia łącznego stężenia Ca^{2+} i Mg^{2+} (oznaczanych dalej jako M^{2+}).

3. Odpipetuj $10,00 \text{ cm}^3$ (V6) próbki do kolbki do miareczkowania i dodaj ok. 25 cm^3 wody dejonizowanej. Dostosuj pH roztworu przez dodanie 3 cm^3 buforu. Dodaj nieco wskaźnika – czerni eriochromowej T (**EBT**, na czubku łopatki) i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z winnoczerwonej na niebieską (V7).

P3.7 Wprowadź do poniższej Tabeli eksperymentalne wartości i wartość ostatecznie przyjętą w etapie 3.

(Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

(Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

Nr analizy	Objętość próbki V6 [cm ³]		Zużycie EDTA V7 [cm ³]
1	10,00		
2			
3			
Ostatecznie przyjęta V7 4 cyfry znaczące			

P3.8 Dla ostatecznie przyjętej wartości V7 oblicz molowe stężenie kationów M^{2+} w wodzie mineralnej, $c(M^{2+})$, w mmol dm^{-3} .

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $c(M^{2+})$, użyj $15,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ w dalszym postępowaniu.

4. Wykorzystaj Tabelę P3.2 w procedurze identyfikacyjnej.

P3.9 W Tabeli P3.2 zapisz eksperymentalnie wyznaczone wartości z zadań P3.6 i P3.8, a następnie wskaż znakiem (✓) wszystkie linie, które w przybliżeniu ($\pm 10\%$) odpowiadają wyznaczonym parametrom $c(M^{2+})$ i $c^*(M^+)$ w zestawieniu z danymi z Tabeli

Tabela P3.2

Woda mineralna	Dane podane przez dostawcę	Zgodność z eksperymentem
----------------	----------------------------	--------------------------

No.	Branża handlowa	$c(M^{2+})$ [mmol dm ⁻³]	$c(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	Całkowite równoważne stężenie kationów $c^*(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	Zgodność dla $c(M^{2+})$	Zgodność dla $c^*(M^+)$
Twoje dane eksper.			XXX		XXX	XXX
1	Kláštorná	10.30	3.50	24.1		
2	Budišská	7.06	20.63	34.7		
3	Baldovská	13.32	3.91	30.5		
4	Santovka	8.13	17.67	33.9		
5	Slatina	4.35	8.25	16.9		
6	Fatra	3.11	24.32	30.5		
7	Ľubovnianska	10.92	7.70	29.5		
8	Gemerka	14.13	3.70	32.0		
9	Salvator	18.46	10.07	47.0		
10	Brusnianka	11.79	9.03	32.6		
11	Maxia	16.50	5.11	38.1		

P3.10 Na podstawie swoich wyników podaj, która woda mineralna znajduje się w Twojej próbce. Postaw znak (✓) dla wskazania numeru(-ów) wody (wód) mineralnej(-ych).

No.		Trade brand	No.		Trade brand
1		Kláštorná	7		Ľubovnianska
2		Budišská	8		Gemerka
3		Baldovská	9		Salvator
4		Santovka	10		Brusnianka
5		Slatina	11		Maxia
6		Fatra	12		other

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1

1.1 Wybór pierwszego, drugiego, trzeciego, czwartego, piątego i szóstego nukleotydu w jednej z nici jest dowolny, sekwencja nukleotydów od 7 do 12 w tej samej nici jest określona przez wzajemną komplementarność. Dla pierwszych sześciu nukleotydów zawsze istnieją 4 możliwości: C, G, A, T. Zatem całkowita liczba heksanukleotydów palindromicznego DNA wynosi: $4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 4 = 4^6 = 4096$.

1.2. Nie istnieje palindromiczny dsDNA z nieparzystą liczbą par zasad.

1.3. Trwałość termodynamiczna, a zatem także temperatura topnienia rośnie zawsze, gdy para zasad A-T zostaje zastąpiona przez parę G-C. Prawdopodobieństwo losowego wyboru jednej z czterech par A-T z dodekanukleotydu Drewa-Dickersona, zawierającego 12 par zasad, wynosi:

$$4/12 = 1/3 = 0,333 = 0,33 \text{ lub } 33,3\% \approx 33\%$$

1.4.

(a) Nie-palindromiczny dsDNA. Równanie reakcji asocjacji dla nie-palindromicznego dsDNA ma postać:



której odpowiada wyrażenie na stałą równowagi:

$$K_{np} = \frac{\frac{[\text{dsDNA}]}{c_0}}{\frac{[\text{ssDNA1}]}{c_0} \times \frac{[\text{ssDNA2}]}{c_0}}$$

w którym c_0 to standardowe stężenie $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$, natomiast dolny indeks np oznacza „*non-palindromic*” (nie-palindromiczny).

W temperaturze T_m połowa początkowej ilości dsDNA (c_{init}) uległa stopieniu z wytworzeniem ssDNA, a zatem:

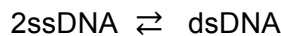
$$[\text{dsDNA}] = [\text{ssDNA1}] = [\text{ssDNA2}] = \frac{1}{2} c_{\text{init}},$$

z czego wynika:

$$K_{np}(T_m) = \frac{\frac{\frac{1}{2} c_{\text{init}}}{c_0}}{\frac{\frac{1}{2} c_{\text{init}}}{c_0} \times \frac{\frac{1}{2} c_{\text{init}}}{c_0}} = \frac{c_0}{\frac{1}{2} c_{\text{init}}} = 2,00 \times 10^6$$

(b) Palindromiczny dsDNA

1.4. Równanie reakcji asocjacji dla palindromicznego dsDNA ma postać:



której odpowiada wyrażenie na stałą równowagi asocjacji:

$$K_p = \frac{\frac{[\text{dsDNA}]}{c_0}}{\left(\frac{[\text{ssDNA}]}{c_0}\right)^2}$$

w którym c_0 to standardowe stężenie $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$, natomiast dolny indeks p oznacza „*palindromic*” (palindromiczny). W temperaturze T_m połowa początkowej ilości dsDNA uległa stopieniu z wytworzeniem dwóch ssDNA o identycznych sekwencjach, a zatem:

$$[\text{dsDNA}] = \frac{1}{2} c_{\text{init}}$$

$$[\text{ssDNA}] = 2 \times [\text{ssDNA}_2] = c_{\text{init}}$$

z czego wynika:

$$K_p(T_m) = \frac{\frac{\frac{1}{2} c_{\text{init}}}{c_0}}{\left(\frac{c_{\text{init}}}{c_0}\right)^2} = \frac{\frac{1}{2} c_0}{c_{\text{init}}} = \frac{\frac{1}{2} \times 1 \times 1,00 \text{ mol dm}^{-3}}{1,00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}} = 5,00 \times 10^5$$

1.5. W temperaturze T_m : $\Delta G_{\text{np}}^0(T_m) = -RT \ln K_{\text{np}}(T_m) =$

$$-8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 330 \text{ K} \times \ln(1,00 \times 10^6) = -37,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Najkrótszy oligonukleotyd powstanie tylko dla dsDNA z układem zasad G-C, ponieważ pary C-G są bardziej trwałe niż pary A-T. W takim przypadku najmniejszą liczbę par zasad otrzymuje się, dzieląc entalpię swobodną przez wkład od pojedynczej pary C-G, co dla nie-palindromicznego dsDNA prowadzi do wyniku:

$$n_{\text{np}} = \frac{-37,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}} = 6,2$$

Zatem niezbędna długość nie-palindromicznego dsDNA = 7.

Dla palindromicznego dsDNA, w temperaturze T_m : $\Delta G_p^0(T_m) = -RT \ln K_p(T_m) =$

$$-8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 330 \text{ K} \times \ln(1,00 \times 10^5) = -31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

a odpowiadająca temu liczba par zasad wynosi:

$$n_{\text{np}} = \frac{-31,6 \text{ kJ mol}^{-1}}{-6,07 \text{ kJ mol}^{-1}} = 5,2$$

Zatem niezbędna długość palindromicznego dsDNA = 6.

Mniejszą liczbę par zasad otrzymano przy założeniu palindromicznego dsDNA. Zatem najkrótszy dsDNA, który wykazuje temperaturę T_m powyżej 330 K, ma palindromiczną sekwencję 6 par C-G.

1.6. Z połączenia $\Delta G^0(T_m) = -RT \ln K$ oraz $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ otrzymuje się:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

i po podzieleniu przez $T \times \Delta H^0$:

$$\frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} = -\frac{R}{\Delta H^0} \ln K$$

Dla temperatury T_m :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} - \frac{R}{\Delta H^0} \ln K_m$$

gdzie K_m jest stałą równowagi o wartości odpowiadającej tej temperaturze.

Dla palindromicznego dodekanukleotydu Drewna-Dickersona, dla temperatury topnienia, stężenia dsDNA i ssDNA można wyrazić poprzez początkowe stężenie duplexu c_{init} :

$$[dsDNA] = 0,5 c_{init}$$

$$[ssDNA] = c_{init}$$

i wtedy wyrażenie na stałą równowagi w tej temperaturze przyjmuje postać:

$$K_m = \frac{\frac{1}{2} \frac{c_{init}}{c_0}}{\left(\frac{c_{init}}{c_0}\right)^2} = \frac{1}{2} \frac{c_0}{c_{init}}$$

Po wstawieniu tego wzoru do powyższego wyrażenia na odwrotność temperatury topnienia otrzymuje się zlinearyzowaną zależność od stężenia, odpowiadającą wykresowi w treści zadania:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} + \frac{R}{\Delta H^0} \ln \left(\frac{2c_{init}}{c_0} \right)$$

Zgodnie z tym równaniem, nachylenie prostej wynosi $R/\Delta H^0$, a wyraz wolny ma postać: $\Delta S^0/\Delta H^0$.

Parametry te można wyznaczyć metodą graficzną lub w wyniku rozwiązania układu dwóch równań liniowych z 2 niewiadomymi. Wynoszą one: $\Delta H^0 = -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz $\Delta S^0 = -1,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Szczegóły uzyskiwania tych rozwiązań oraz trzecia, alternatywna metoda ich uzyskiwania opisana jest na stronie IChO: <https://50icho.eu/problems/icho-2018-problems/>.

Zadanie 2

2.1 D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej i różne wartości temperatury topnienia.

2.2.

C	2S,3R (L- <i>allo</i> -izoleucyna)
D	2R,3S (D- <i>allo</i> -izoleucyna)
A	2S,3S (L-izoleucyna)
B	2R,3R (D-izoleucyna)

2.3. A: $G_m^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (L-izoleucyna)

B: $G_m^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**B** jest lustrzanym odbiciem **A**, o identycznych właściwościach fizycznych)

C: $G_m^0 = -RT \ln K_{ep} = -1,00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

D: $G_m^0 = -1,00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ (**D** jest lustrzanym odbiciem **C**, o identycznych właściwościach fizycznych)

2.4. Liczba stereoizomerów wynosi 2^N , gdzie N jest liczbą centrów stereogenicznych. Dla Ile-Ile-Ile $N=6$, a zatem istnieją $2^6 = 64$ stereoizomery.

2.5. Przed ugotowaniem:

$$de = \frac{[L]_0 - [D]_0}{[L]_0 + [D]_0} \times 100(\%)$$

Ze względu na to, że $[D]_0 = 0$, wartość de dla naturalnie występującej L-izoleucyny przed ugotowaniem wynosi 100%.

Po ugotowaniu:

Należy najpierw obliczyć stosunek stężeń $[L]/[L]_0$ na podstawie równania kinetyki 1. Rzędu:

$$\frac{[L]}{[L]_0} = e^{-k_1 t} = 0,839$$

a zatem $[D] = 0,161 [L]_0$ oraz

$$de = \frac{0,839 - 0,161}{0,839 + 0,161} \times 100\% = 67,8\%$$

2.6. Na podstawie równania Arrheniusa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Wyznaczamy $\ln A$ i energię aktywacji E_a na podstawie wartości k dla 2 temperatur (374 K i 421 K):

$$\ln k (374 \text{ K}) = \ln 9,02 \times 10^{-5} [\text{h}^{-1}] = -9,313 = \ln A - \frac{E_a}{R \times 374}$$

$$\ln k (421 \text{ K}) = \ln 1,18 \times 10^{-2} [\text{h}^{-1}] = -4,444 = \ln A - \frac{E_a}{R \times 421}$$

z czego wynika, że:

$$\ln A = -9,313 + \frac{E_a}{R \times 374} = -4,444 + \frac{E_a}{R \times 421}$$

i energia aktywacji $E_a = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Z równania dla temp. 374 K wynika wartość $\ln A$:

$$\ln A [\text{h}^{-1}] = -9,313 + \frac{E_a}{R \times 374} = 34,4$$

Na podstawie tych wartości wyznaczamy stałą szybkości dla temp. 298 K:

$$\ln(k(298 \text{ K})[\text{h}^{-1}]) = \ln A - \frac{E_a}{R \times 298} = 34,4 - \frac{136 \times 10^3}{R \times 298} = -20,5$$

$$k(298 \text{ K}) = 1,25 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

Z równania kinetycznego:

$$\ln \frac{[L]}{[L]_0} = -kt$$

obliczamy:

$$\ln 0,90 = -1,25 \times 10^{-9} t$$

$$t = 8,42 \times 10^7 \text{ h} = 9610 \text{ lat.}$$

2.7. (a) Z bilansu masy wynika, że: $x = [L] - [L]_{\text{eq}} = [D]_{\text{eq}} - [D]$, Wyrażenie na $[L]_{\text{eq}}$ (a także na $[D]_{\text{eq}}$) można przedstawić jako funkcję $[L]_0$:

$$[L]_0 = [L]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}}$$

$$[D]_{\text{eq}} = [L]_0 - [L]_{\text{eq}}$$

Wiadomo także, iż:

$$K_{\text{ep}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]_{\text{eq}}}{[L]_{\text{eq}}}$$

z czego wynika:

$$[D]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_2} [L]_{\text{eq}}$$

Podstawienie w ostatnim równaniu powyżej podanego wyrażenia na $[D]_{\text{eq}}$ prowadzi do:

$$[L]_{\text{eq}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [L]_0$$

Stałą szybkości k_2 obliczamy korzystając z wartości stałej epimeryzacji K_{ep} :

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}}{1,38} = 6,54 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

i ostatecznie otrzymujemy:

$$[L]_{\text{eq}} = \frac{6,54 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}}{9,02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1} + 6,54 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}} \times 1 \text{ mol dm}^{-3} = 0,420 \text{ mol dm}^{-3}$$

(b) W definicji:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%)$$

zastępujemy stężenia $[L]$ i $[D]$ wyrażeniami zawierającymi odpowiednie wartości równowagowe:

$$de = \frac{[L]_{eq} + x - [D]_{eq} + x}{[L]_{eq} + x + [D]_{eq} - x} \times 100(\%) = \frac{[L]_{eq} - [D]_{eq} + 2x}{[L]_0} \times 100\%$$

Na podstawie wyrażenia na $[L]_{eq}$ z pkt. (a):

$$[D]_{eq} = \frac{k_1}{k_2} [L]_{eq} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [L]_0$$

Pozostaje do wyznaczenia wyrażenie na x jako funkcji $[L]_0$. Wiemy, że $x(0) = [D]_{eq}$, a zatem:

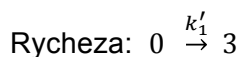
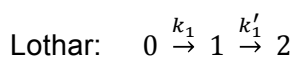
$$x = [D]_{eq} \times e^{-t(k_1+k_2)} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [L]_0 \times e^{-t(k_1+k_2)}$$

Można teraz wyrazić nadmiar diastereomeryczny de w następujący sposób:

$$de = \frac{\frac{k_2}{k_1 + k_2} [L]_0 - \frac{k_1}{k_1 + k_2} [L]_0 + 2 \frac{k_1}{k_1 + k_2} [L]_0 e^{-t(k_1+k_2)}}{[L]_0} \times 100\% = \frac{k_2 - k_1 + 2k_1 e^{-t(k_1+k_2)}}{k_1 + k_2} \times 100\%$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy $de = 69,8\%$.

2.8. Załóżmy następujący schemat reakcji dla Lothara i Ryczezy:



gdzie 0 oznacza stan przed ugotowaniem o stosunku stężeń $[D]/[L] = x_0$, 1 odpowiada stanowi Lothara po ugotowaniu w roku 1137, charakteryzującemu się stosunkiem stężeń $[D]/[L] = x_1$, 2 oznacza stan Lothara po kwasowej hydrolizie ze stosunkiem stężeń $[D]/[L] = x_2$, natomiast 3 odpowiada stanowi Richezy po hydrolizie, o stosunku stężeń $[D]/[L] = x_3$. k_1 jest stałą szybkości racemizacji w 373 K, k'_1 jest stałą szybkości katalizowanej kwasem racemizacji w 383 K.

Zapisujemy następujące równania:

$$\ln \frac{1 + x_3}{1 - x_3} = 2k'_1 t_{\text{hydrolizy}}$$

$$\ln \frac{1 + x_1}{1 - x_1} = 2k_1 t_{\text{gotowania}}$$

$$\ln \frac{1 + x_2}{1 - x_2} = 2k'_1 t_{\text{hydrolizy}} + \ln \frac{1 + x_1}{1 - x_1}$$

Ich połączenie prowadzi do wyrażenia:

$$\ln \frac{1+x_2}{1-x_2} = \ln \frac{1+x_3}{1-x_3} + 2k_1 t_{\text{gotowania}}$$

z którego wyznaczamy czas gotowania:

$$\ln \frac{(1+x_2)(1-x_3)}{(1-x_2)(1+x_3)} = 2k_1 t_{\text{gotowania}}$$

Podstawiając wartości $x_2 = 0,090$ i $x_3 = 0,059$ otrzymujemy ostatecznie:

$$t_{\text{gotowania}} = \frac{1}{2 \times 5,10 \times 10^{-3}} \ln \frac{(1+0,090)(1-0,059)}{(1-0,090)(1+0,059)} = 6,11 \text{ h}$$

Zadanie 3

3.1. Prawidłowe odpowiedzi:

- wzrost temperatury spalania paliwa w silniku
- wzrost roboczego ciśnienia gazu

3.2.

$$\Delta_c H_s^0(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{\Delta_c H^0(\text{C}_8\text{H}_{18})}{M(\text{C}_8\text{H}_{18})} = \frac{-5065,08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{114,23 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = -44,34 \text{ MJ kg}^{-1}$$

$$\Delta_c H_s^0(\text{H}_2) = \frac{\Delta_c H^0(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{-285,84 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = -141,50 \text{ MJ kg}^{-1}$$

3.3.

Utlenianie cząsteczkowego wodoru wymaga przeniesienia $z=2$ elektronów, zgodnie z równaniem:
 $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{H}_2\text{O}(c)) - \left(S^0(\text{H}_2(g)) + \frac{1}{2} S^0(\text{O}_2(g)) \right) = -164 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = \\ &= -285,84 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 323,15 \text{ K} \times 164 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -233 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$EMF = -\frac{\Delta_r G^0}{|z|F} = \frac{-233 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,21 \text{ V}$$

3.4.

$$\square = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} = \frac{-225,85 \text{ kJ mol}^{-1}}{-281,64 \text{ kJ mol}^{-1}} \times 100\% = 80,19\%$$

3.5. Produkowana energia elektryczna:

$$W = P \times t = 10 \times 10^6 \text{ W} \times 8 \times 3600 \text{ s} = 2,88 \times 10^{11} \text{ J}$$

jest wystarczająca dla przeniesienia ładunku między elektrodami:

$$Q = \frac{W}{U} = \frac{2,88 \times 10^{11} \text{ J}}{2 \text{ V}} = 1,44 \times 10^{11} \text{ C}$$

Tworzenie wody jest procesem dwuelektronowym, a zatem teoretyczna masa wytworzonego wodoru wynosi:

$$m_{\text{teoret}} = \frac{QM}{|z|F} = \frac{1,44 \times 10^{11} \text{ C}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 1507 \text{ kg}$$

Wydajność elektrolizy wynosi zatem:

$$\eta_{\text{elektrolizy}} = \frac{m_{\text{rzecz}}}{m_{\text{teoret}}} \times 100\% = \frac{1090}{1507} \times 100\% = 72,3\%$$

3.6. Czas trwania jazdy:

$$t = \frac{s}{v} = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1} / 3600 \text{ s}} = 11880 \text{ s}$$

wyznacza idealną ilość energii potrzebną do pokonania danej odległości:

$$W_{\text{ideal}} = P \times t = 310 \times 10^3 \text{ W} \times 11880 \text{ s} = 3,68 \times 10^9 \text{ J}$$

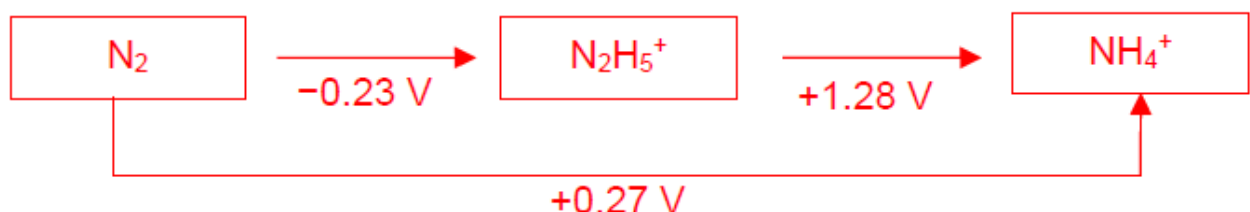
Przyjmując ogólną wydajność mniejszą od jedności, obliczamy rzeczywistą ilość energii:

$$W_{\text{real}} = \frac{W_{\text{ideal}}}{\eta_{\text{elektrolizy}} \times \eta_{\text{silnika}}} = \frac{3,68 \times 10^9 \text{ J}}{0,75 \times 0,95} = 5,12 \times 10^9 \text{ J}$$

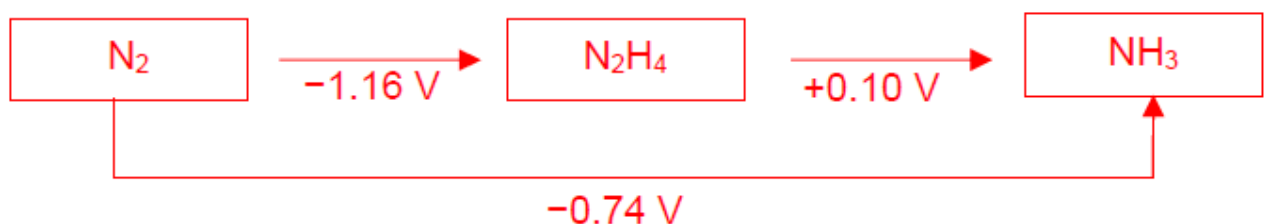
Po uwzględnieniu standardowej entalpii swobodnej tworzenia ciekłej wody pozwala to na obliczenie ilości wodoru:

$$m = \frac{W_{\text{real}}}{|\Delta_r G^0|} \times M = \frac{5,12 \times 10^9 \text{ J}}{2,26 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} \times 2,02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} = 9,13 \text{ kg}$$

3.7. Otoczenie kwasowe:



Otoczenie zasadowe:



Obliczenia:

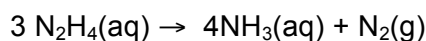
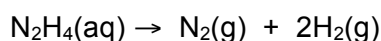
Potencjały redoks dla redukcji N_2 do NH_4^+ oraz N_2 do NH_3 obliczamy następująco:

$$E^0(N_2/NH_4^+) = \frac{4E^0(N_2/N_2H_5^+) + 2E^0(N_2H_5^+/NH_4^+)}{6} = \frac{4 \times (-0,23) + 2 \times 1,28}{6} V = 0,27 V$$

$$E^0(N_2/NH_3) = \frac{4E^0(N_2/N_2H_4) + 2E^0(N_2H_4/NH_3)}{6} = \frac{4 \times (-1,16) + 2 \times 0,10}{6} V = -0,74 V$$

3.8.

Równania reakcji rozkładu hydrazyny:



Obliczenia:

Z relacji: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -|z|FE^0$ wynika:

$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right)$$

Dla reakcji rozkładu hydrazyny do NH_3 i N_2 w środowisku zasadowym:

$$E^0 = E^0(N_2H_4/NH_3) + (-E^0(N_2/N_2H_4)) = (0,10 + 1,16)V = 1,26 V$$

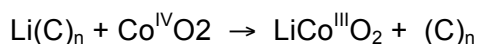
$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 1,26 V}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}\right) = 1,6 \times 10^{85}$$

Dla reakcji rozkładu hydrazyny do H_2 i N_2 w środowisku zasadowym:

$$E^0 = E^0(H_2O/H_2) + (-E^0(N_2/N_2H_4)) = (-0,83 + 1,16)V = 0,33 V$$

$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0,33 V}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}\right) = 2,1 \times 10^{22}$$

3.9. Ze względu na to, że $E^0_{\text{dolnej reakcji}} > E^0_{\text{górnjej reakcji}}$, reakcja górna zachodzi samorzutnie w przeciwnym kierunku. Dlatego rozładowanie baterii zachodzi, gdy lit opuszcza strukturę grafitu, a jego jony ulegają interkalacji w tlenku kobaltu:



3.10. Elektroda $Li(C)_n$ jest **anodą**, ponieważ **atomy litu ulegają tu utlenieniu**.

Elektroda $LiCoO_2$ jest **katodą**, ponieważ **jony kobaltu ulegają tu redukcji**.

3.11.

Przeniesienie 1 mola elektronów wymaga przynajmniej masy 1 mola aktywnych składników, $M_{\text{całk}} = 169,94 \text{ g mol}^{-1}$, co oznacza, że właściwa pojemność ładunkowa wynosi:

$$c_{q,s} = \frac{F}{M} = \frac{96485 \text{ C mol}^{-1}}{169,94 \text{ g mol}^{-1}} = 567,76 \text{ C g}^{-1} = 157,71 \text{ mAh g}^{-1}$$

Zakładając, że standardowa siła elektromotoryczna (napięcie) akumulatora wynosi:

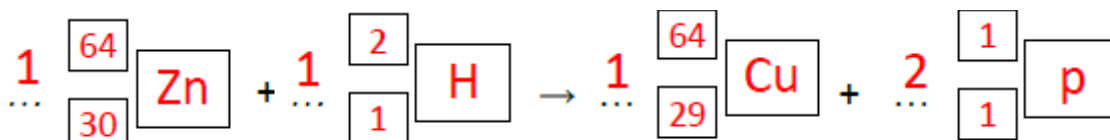
$$U = E^0(\text{Li}_{x1}\text{CoO}_2/\text{Li}_{x2}\text{CoO}_2) - E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = 0,19 + 3,05 \text{ V} = 3,24 \text{ V}$$

obliczamy gęstość energii akumulatora:

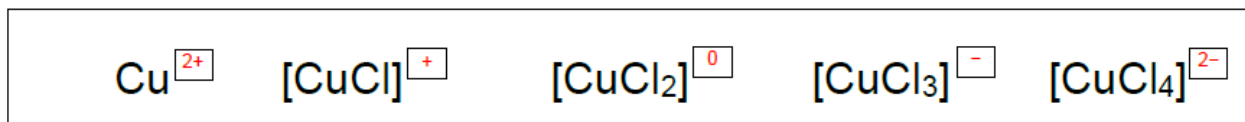
$$\rho_{\text{el}} = U \times c_{q,s} = 3,24 \text{ V} \times 567,76 \text{ C g}^{-1} = 1839,6 \text{ W s g}^{-1} \approx 0,511 \text{ kWh kg}^{-1}$$

Zadanie 4

4.1.



4.2.



Ułamek molowy jest sumą współczynników podziału $[\text{CuCl}_3]^{-}$ i $[\text{CuCl}_4]^{2-}$:

$$([\text{CuCl}_3] + [\text{CuCl}_4]^{2-})/c(\text{Cu}^{2+}) = (\beta_3[\text{Cl}]^3 + \beta_4[\text{Cl}]^4)/(1 + \beta_1[\text{Cl}] + \beta_2[\text{Cl}]^2 + \beta_3[\text{Cl}]^3 + \beta_4[\text{Cl}]^4) = (0,69 \times 4^3 + 0,055 \times 4^4)/(1 + 2,36 \times 4 + 1,49 \times 4^2 + 0,69 \times 4^3 + 0,055 \times 4^4) = 58,24/92,52 = 0,63$$

4.3. Tak, temperature wzrasta.

4.4. V_R (formy miedzi) = $69,7 \text{ cm}^3$; V_R (formy cynku) = 297 cm^3

4.5. Zgodnie z objętościami retencji (V_R), $V_{0,001}(A)$ odpowiada $V_{0,001}$ (formy Zn), natomiast $V_{0,999}(B)$ odpowiada $V_{0,999}$ (formy Cu).

$$V_{0,001}(A) = 297 \text{ cm}^3 \times (1 - 6,91 \times \sqrt{0,125 \text{ mm}/130 \text{ mm}}) = 233 \text{ cm}^3$$

$$V_{0,999}(B) = 2 \times 69,7 \text{ cm}^3 - 54,8 \text{ cm}^3 = 84,6 \text{ cm}^3$$

$$V_{0,001} \text{ (formy Cu)} = 69,7 \text{ cm}^3 \times (1 - 6,91 \times \sqrt{0,125 \text{ mm}/130 \text{ mm}}) = 54,8 \text{ cm}^3$$

Można oddzielić formy miedzi od form cynku: PRAWDA

4.6. $Q_{m, \text{teoret}} = w(N)/M(N) = 0,0483/(14,01 \text{ g mol}^{-1}) = 3,45 \text{ mmol g}^{-1}$

$$4.7. Q_v = V(\text{AgNO}_3) \times c(\text{AgNO}_3) \times V_{\text{kolby}} / (V_{\text{próbki}} \times V_{\text{całk}}) = 0,0222 \text{ dm}^3 \times 0,1027 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,500 \text{ dm}^3 / (0,100 \text{ dm}^3 \times 0,01021 \text{ dm}^3) = 1,12 \text{ mmol cm}^{-3}$$

$$4.8. x = Q_v \times V_c / (Q_{m, \text{teoret}} \times m_{\text{żywicy}}) = 1,12 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10,21 \text{ cm}^3 / (3,45 \text{ mmol g}^{-1} \times 3,72 \text{ g}) = 0,891$$

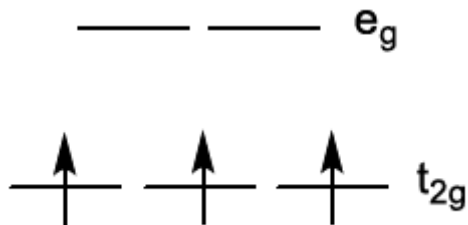
Zadanie 5

$$5.1. M(\text{almandyn}) = 497,75 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\rho = m/V = (8 \times M) / (N_A \times a^3) = (8 \times 497,75) / [6,022 \times 10^{23} \times (11,50 \times 10^{-8})^3] = 4,35 \text{ g cm}^{-3}$$

5.2.

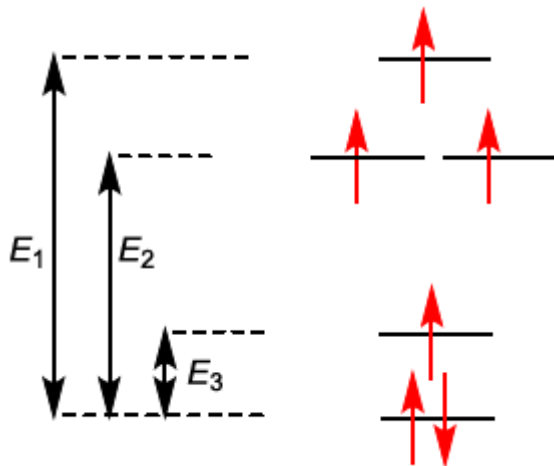
Schemat rozszczepienia orbitali dla konfiguracji d^3 :



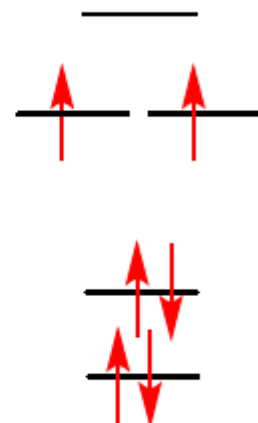
5.3. Co

5.4.

a) ułożenie wysokospinowe



b) ułożenie niskospinowe



5.5. a) ułożenie wysokospinowe: $P > E_1 - E_3$

b) ułożenie niskospinowe: $P < E_1 - E_3$

5.6. Cr, Ni

5.7.

czeski granat: **B**

szafir: **D**

uwarowit: **C**

cytryn: **A**

5.8.

☐ czerwony

☐ niebieski

☐ żółto-pomarańczowy

☒ czarny

☐ żółty

☐ niebiesko-zielony

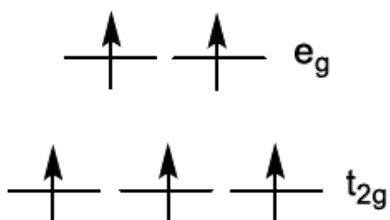
☐ fioletowy

☐ biały

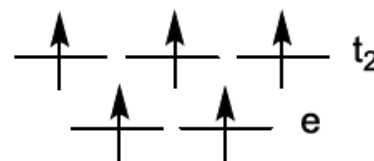
5.9. Oba podstawienia zmieniają ładunek o jednostkę na jon. Biorąc pod uwagę całkowitą liczbę jonów we wzorze otrzymujemy: $5\% \times 2 = p \times 3$, a zatem $p = 3,33\%$.

5.10.

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct.}}$



$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet.}}$



5.11.

Ze względu na to, że $\Delta_{\text{oct}} < P$ (dla konfiguracji wysokospinowa w polu zarówno tetraedycznym, jak i oktaedrycznym), w obu przypadkach liczba falowa odpowiada przejściu elektronowemu z poziomu wyższego na niższy, a zatem:

$$11000 \text{ cm}^{-1} = P - \Delta_{\text{oct}}$$

$$22000 \text{ cm}^{-1} = P - \Delta_{\text{tet}} = P - (4/9)\Delta_{\text{oct}}$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy:

$$P = 30800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{oct}} = 19800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{tet}} = 8800 \text{ cm}^{-1}$$

Alternatywne rozwiązanie ma źródło w założeniu (niezależnym od wyników pkt. 5.10) o niskospinowym ułożeniu w polu oktaedrycznym i wysokospinowym ułożeniu w polu tetraedrycznym:

$$11000 \text{ cm}^{-1} = \Delta_{\text{oct}} - P$$

$$22000 \text{ cm}^{-1} = P - \Delta_{\text{tet}} = P - (4/9)\Delta_{\text{oct}}$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy:

$$P = 48400 \text{ cm}^{-1}$$

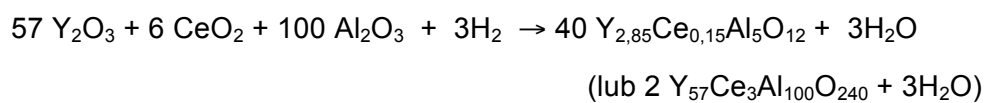
$$\Delta_{\text{oct}} = 59400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{tet}} = 26400 \text{ cm}^{-1}$$

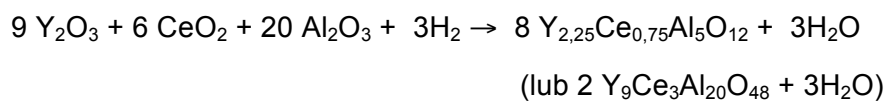
5.12. A: Y^{III}; B: Al^{III}, Si: Al^{III}

5.13. $x = 2,85$ $y = 0,15$

5.14.



Dla $x = 2,25$ i $y = 0,75$:



5.15. Er³⁺

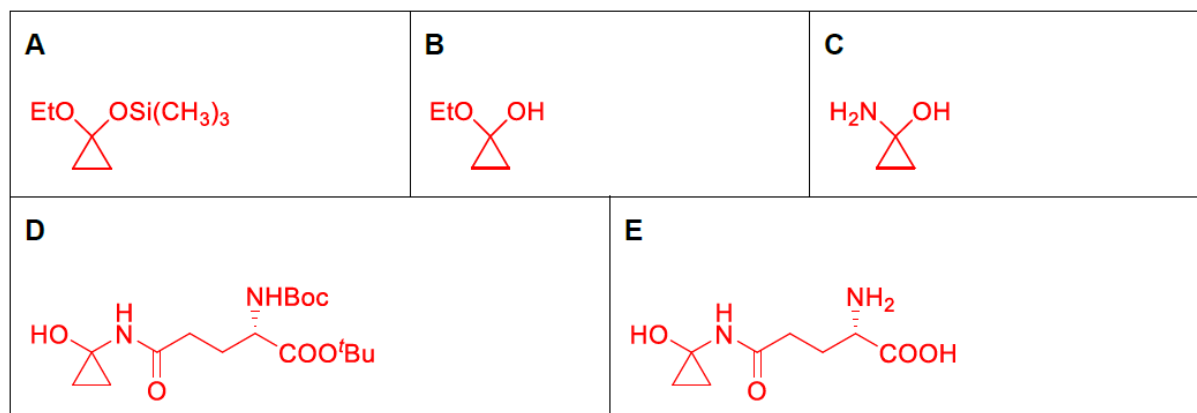
$$5.16. \lambda = \frac{1}{2127700} \text{ m} = 4,70 \times 10^{-7} \text{ m} = 470 \text{ nm}$$

5.17.

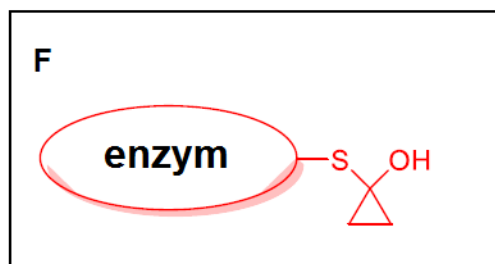
- | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---------------------------------|
| ☐ czerwony | ☐ niebieski | ☐ żółto-pomarańczowy | ☐ czarny |
| ☐ żółty | ☒ niebiesko-zielony | ☐ fioletowy | ☐ biały |

Zadanie 6

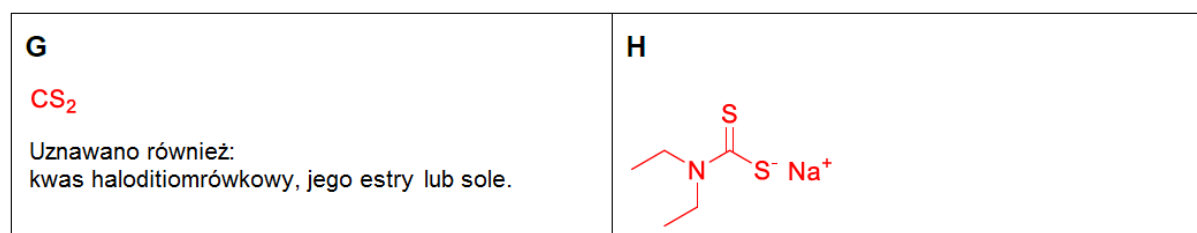
6.1.



6.2.



6.3.



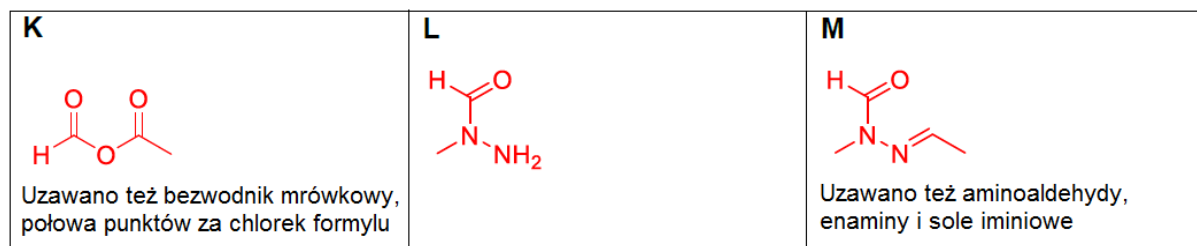
6.4.

Należało zaznaczyć: kwas m-chloronadbenzoesowy (mCPBA), I_2 oraz rozcieńczony H_2O_2 .

6.5.



6.6.



6.7.

Masa zredukowana wiązania C-N:

$$\mu_{12\text{C}}^{14\text{N}} = \frac{14,000 \text{ g mol}^{-1} \times 12,000 \text{ g mol}^{-1}}{(14,000 + 12,000) \text{ g mol}^{-1} \times 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,0730 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

alternatywnie, $(\mu_{12\text{C}}^{14\text{N}})' = 6,4615 \text{ g mol}^{-1}$

$$\mu_{13\text{C}}^{15\text{N}} = \frac{15,000 \text{ g mol}^{-1} \times 13,000 \text{ g mol}^{-1}}{(15,000 + 13,000) \text{ g mol}^{-1} \times 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,1565 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

alternatywnie, $(\mu_{13\text{C}}^{15\text{N}})' = 6,9643 \text{ g mol}^{-1}$

stała siłowa wiązania C-N: $k = \left(2\pi c \tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}}\right)^2 \times \mu_{12\text{C}}^{14\text{N}} = 636,48 \text{ kg s}^{-2}$

liczba falowa podstawionego wiązania C-N:

$$\tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{13\text{C}}^{15\text{N}}}} = 1\,245,5 \text{ cm}^{-1}$$

hipotetyczny kinetyczny efekt izotopowy:

$$\frac{k_{12\text{C}}^{14\text{N}}}{k_{13\text{C}}^{15\text{N}}} = \exp\left(\frac{hc}{2k_{\text{B}}T}(\tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}} - \tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}})\right) = 1,1166$$

alternatywnie można wyprowadzić wzór na KIE następująco:

$$\tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}} = \tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}} \sqrt{\frac{\mu_{12\text{C}}^{14\text{N}}}{\mu_{13\text{C}}^{15\text{N}}}} = 1\,245,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}}} = \frac{hc\tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}}}{2} = 1,2851 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_{\tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}}} = \frac{hc\tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}}}{2} = 1,2379 \times 10^{-20} \text{ J}$$

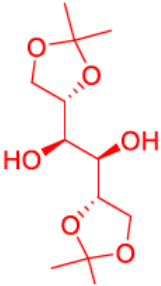
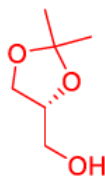
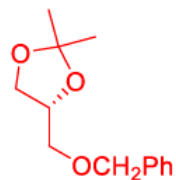
$$\frac{k_{12\text{C}}^{14\text{N}}}{k_{13\text{C}}^{15\text{N}}} = \exp\left(\frac{E_{\tilde{\nu}_{12\text{C}}^{14\text{N}}} - E_{\tilde{\nu}_{13\text{C}}^{15\text{N}}}}{k_{\text{B}}T}\right) = 1,1166$$

6.8.

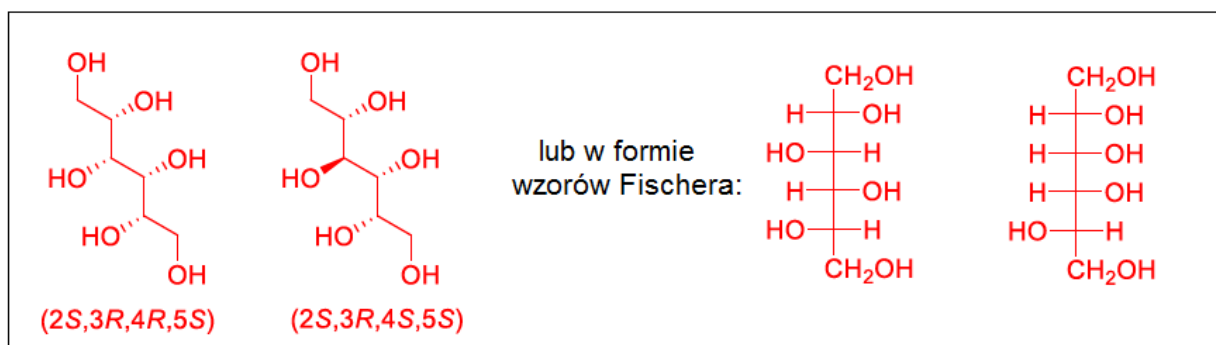
Należało zaznaczyć: „Nukleofilowy atak wody na uprotonowaną resztę amidową”.

Zadanie 7

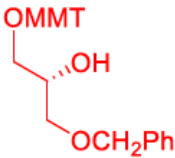
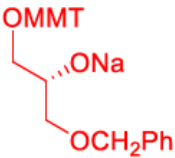
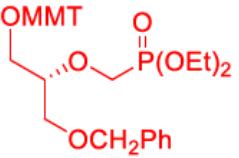
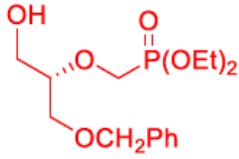
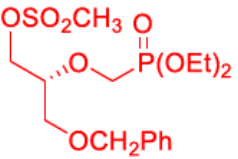
7.1.

A  $C_{12}H_{22}O_6$	B 
C 	D 

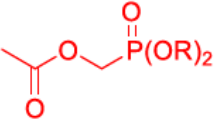
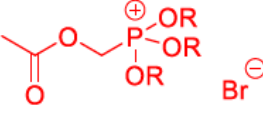
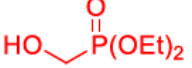
7.2.



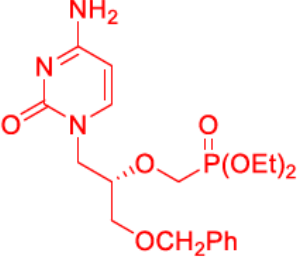
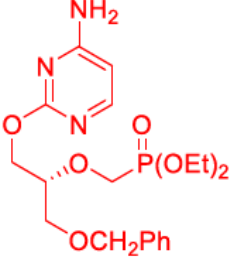
7.3.

E $C_{30}H_{30}O_4$ 	F 	G 
H 	I $C_{16}H_{27}O_8PS$ 	

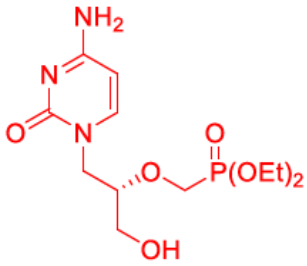
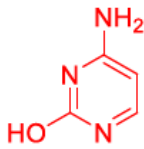
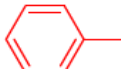
7.4.

J $P(OR)_3$ albo $Na^+ P(OR)_3^-$	K  albo 	L 
---	--	---

7.5.

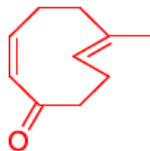
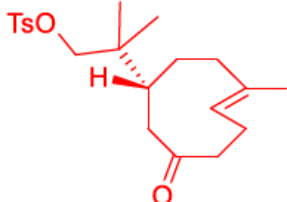
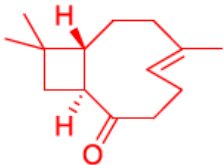
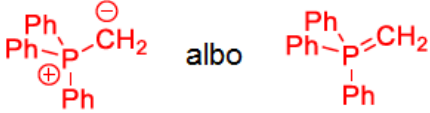
M (75%) 	N (25%) 
---	---

7.6.

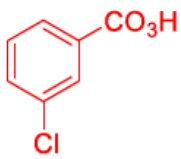
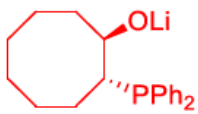
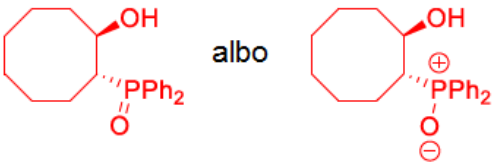
O 	P 
Q z cykloheksadienu 	R z grupy zabezpieczającej 

Zadanie 8

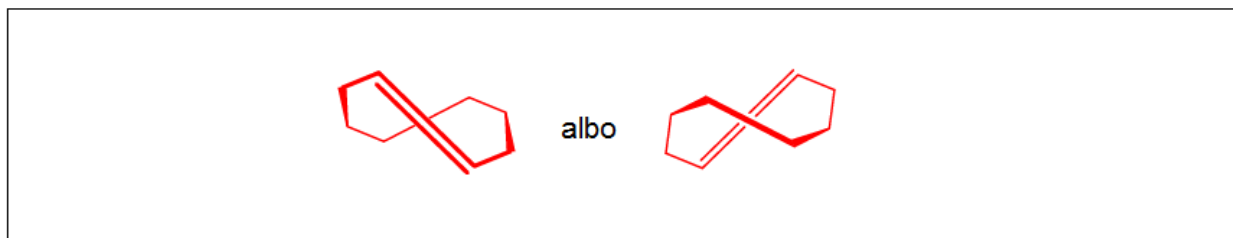
8.1.

A $C_{10}H_{14}O$ 	B 
C 	D 

8.2.

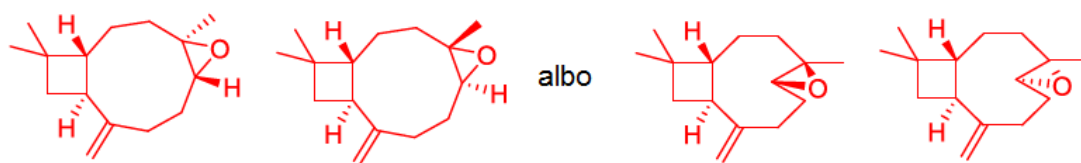
E 	F  ☐ achiralny ☐ pojedynczy enancjomer ☒ mieszanina racemiczna ☐ mieszanina diastereoizomerów
G  ☐ achiralny ☐ pojedynczy enancjomer ☒ mieszanina racemiczna ☐ mieszanina diastereoizomerów	

8.3.



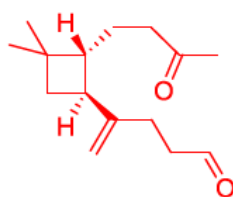
8.4.

Ha + Hb

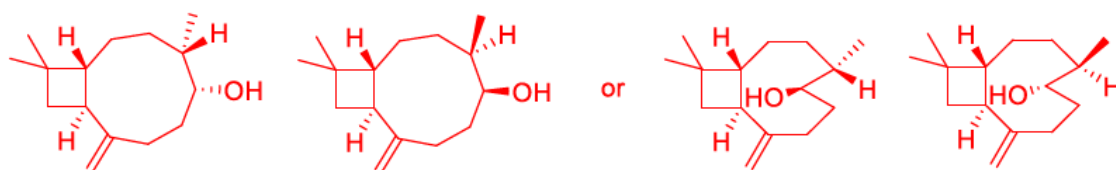


albo

I



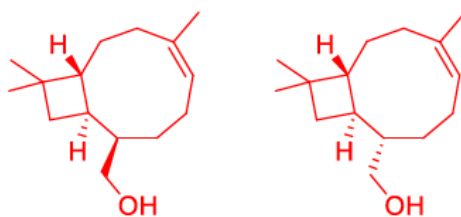
Ja + Jb



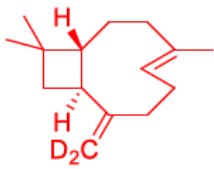
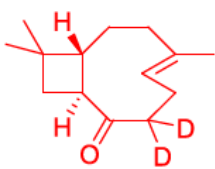
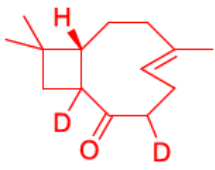
or

8.5.

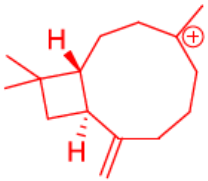
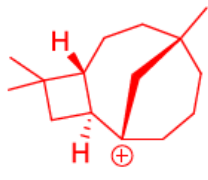
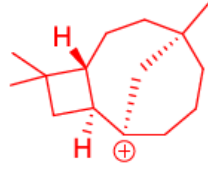
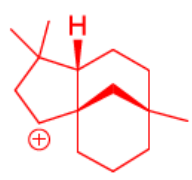
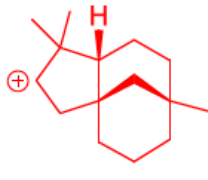
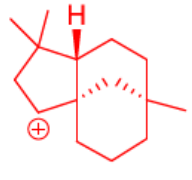
Ka + Kb



8.6.

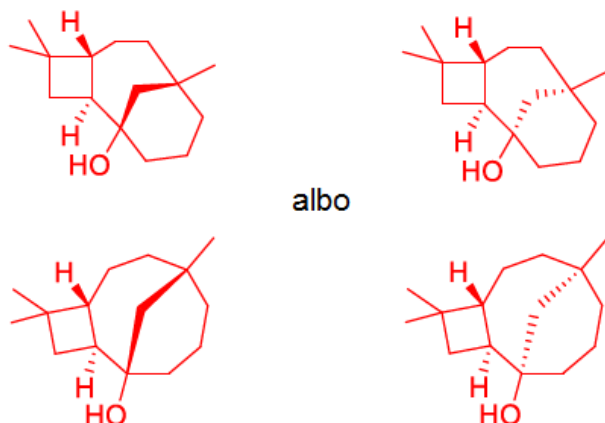
L 	M $C_{14}H_{20}D_2O$  1/2 punktacji za wzór podany poniżej: 
---	--

8.7.

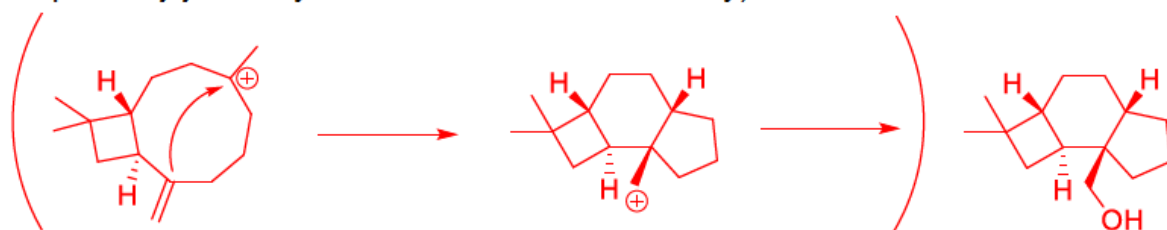
O 	
Pa  Pa 2/3 punktacji za wzór Pb:  Pb	Qa  Qa 2/3 punktacji za wzór Qa' lub Qb:  Qa'  Qb

8.8.

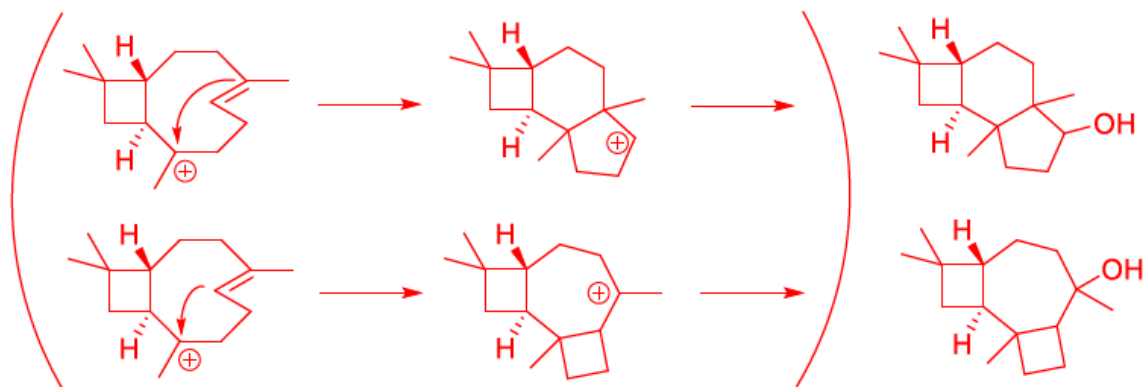
Na + Nb C₁₅H₂₆O



1/3 punktacji za tricykliczny produkt niewłaściwego ataku regioizomerycznego
(2/3 punktacji jeśli narysowano dwa diastereoizomery):



1/6 punktacji za produkt ataku na niepoprawny karbokation pośredni
(1/3 punktacji jeśli narysowano dwa diastereoizomery):



ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Odpowiedzi do Zadania P1.

P1.1

Produkt B (połowa punktacji za 2-naftoesan)	Produkt C
--	-------------------------

P1.2

P1.2.1 Ocena wykonania analizy TLC.

Ocena Płytki 1:

Uznawano poprawne stwierdzenie obecności substancji wyjściowej na Płytkce 1, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Uznawano poprawne stwierdzenie obecności Produktu **B** na Płytkce 1, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Ponadto uznawano poprawne przygotowanie i rozwinięcie Płytki 1 (opisanie płytki numerem 1 i numerem kodowym zawodnika, zaznaczenie linii startu i czoła rozpuszczalnika, zaznaczenie początkowych pozycji plamek, opisanie plamek, zaznaczenie konturów rozwiniętych plamek), przy czym obniżano notę za każdy brakujący spośród podanych wyżej elementów, ale nota nie mogła być ujemna.

Ocena Płytki Końcowej:

Uznawano poprawne stwierdzenie obecności substancji wyjściowej na płytce końcowej, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Uznawano poprawne stwierdzenie obecności Produktu **B** na płytce końcowej, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Obliczenie wartości $R_f(\mathbf{A})$. R_f = odległość plamki od linii startowej podzielona przez odległość między linią startową a czołem rozpuszczalnika.

Punktowano obliczenie wartości $R_f(\mathbf{A})$ o ile wynik był zgodny z wartością obliczoną przez organizatora w zakresie $\pm 0,02$. Punktowano również zgodność wyniku z wartością średnią uzyskaną przez zawodników w dniu zawodów (0,67) w zakresie $\pm 0,07$ (punktacja maksymalna); jeżeli wynik odbiegał od średniej w większym zakresie $\pm 0,07$ do $\pm 0,14$ przyznawano notę częściową.

Obliczenie wartości $R_f(\mathbf{B})$. Punktowano obliczenie wartości $R_f(\mathbf{B})$ o ile wynik był zgodny z wartością obliczoną przez organizatora w zakresie $\pm 0,02$. Punktowano również zgodność wyniku z wartością średnią uzyskaną przez zawodników w dniu zawodów (0,12) w zakresie $\pm 0,05$ (punktacja

maksymalna); jeżeli wynik odbiegał od średniej w większym zakresie $\pm 0,05$ do $\pm 0,10$ przyznawano notę częściową.

P1.2.2 Ocena wydajności i czystości produktów:

P1.2.2.A Sumaryczna wydajność produktów B i C.

Wydajność była oznaczana przez organizatora po wysuszeniu i jeżeli konieczne – wykonaniu widma NMR i określeniu zawartości składników nierozpuszczalnych (patrz: „Uwaga B” i „Uwagi C” poniżej w P1.2.2.B i P1.2.2.C).

Maksymalną notę przyznawano od 89,0 %; poniżej 89 % wydajność oceniano według następującej zależności liniowej:

$$(\%C + \%B) / 89,0 \% \times \text{maksymalna liczba punktów}$$

P1.2.2.B Czystość Produktu B:

Czystość Produktu B oceniano na podstawie dwóch czynników: pomiaru temperatury punktu początkowego topnienia oraz zakresu temperaturowego topnienia.

Punkt początkowy topnienia Produktu B:

W zakresie: 183,2 – 186,8 °C przyznawano maksymalną liczbę punktów;

w zakresie: 181,0 – 183,2 °C przyznawano częściową liczbę punktów;

Uwaga B: Powyżej i poniżej tych zakresów temperatury topnienia nie przyznawano punktów i ponadto wykonywano widmo NMR i na podstawie zawartości zanieczyszczeń zmniejszano notę z podpunktu P1.2.2.A.

Zakres topnienia Produktu B:

Punkty przyznawano tylko w tym przypadku, gdy nota z oznaczania punktu początkowego topnienia była większa niż 0.

Jeśli zakres zawierał się w granicach 3.1 °C przyznawano maksymalną liczbę punktów;

w zakresie od 3.1 °C do 5.1 °C przyznawano częściową liczbę punktów;

jeśli zakres topnienia przekraczał 5.1 °C nie przyznawano punktów.

P1.2.2.C Czystość i wydajność Związku C:

Jeśli temperatura topnienia Związku C znajdowała się w granicach 240 °C - 275 °C przyznawano punkt.

Jeśli powyżej 275 °C nie obserwowano nietopiącej się pozostałości przyznawano również punkt.

Uwagi C! Jeśli temperatura topnienia była niższa niż 240 °C wykonywano widmo NMR i na podstawie zawartości zanieczyszczeń zmniejszano ocenę wydajności z podpunktu P1.2.2.A. Gdy stwierdzono zawartość zanieczyszczeń powyżej 10 % nie przyznawano punktów za wydajność Związku C.

Jeśli próbka nie stopiła się całkowicie powyżej 275 °C wykonywano test na zawartość substancji nierozpuszczalnych i na tej podstawie zmniejszano notę z podpunktu P1.2.2.A. Gdy stwierdzono zawartość zanieczyszczeń powyżej 10 % nie przyznawano punktów za wydajność Związku C.

Zadanie 2

2.1. Przykładowe wyniki eksperymentów dla Zbioru stężeń Nr 1 zestawione są w poniższej Tabeli.

Nr pomiaru	Czas reakcji [s]	Wyświetlona temperatura [°C]	Skorygowana temperatura [°C]	Czas reakcji znormalizowany do 25°C [s]
1	57,1	27,5	27,4	68,3
2	56,0	27,7	27,6	68,0
3	55,7	27,8	27,7	68,2
Ostatecznie przyjęta wartość znormalizowanego czasu reakcji				68,2

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za uzasadniony statystyczną analizą wyników czas reakcji $67,7 \text{ s} \pm 2,4 \text{ s}$ ($\pm 3,5\%$). Wartości poza tym przedziałem oceniano przyznając liczbę punktów liniowo malejącą do 0 dla granicznej wartości przedziału błędu $\pm 4,8 \text{ s}$ ($\pm 7,0\%$)

2.2. Przykładowe wyniki eksperymentów dla Zbioru stężeń Nr 2 zestawione są w poniższej Tabeli.

Nr pomiaru	Czas reakcji [s]	Wyświetlona temperatura [°C]	Skorygowana temperatura [°C]	Czas reakcji znormalizowany do 25°C [s]
1	71,9	27,9	27,8	86,6
2	70,6	27,9	27,8	85,1
3	72,5	27,8	27,7	86,8
Ostatecznie przyjęta wartość znormalizowanego czasu reakcji				86,2

Wzorcowy czas reakcji, ustalony na podstawie statystycznej analizy wyników, wynosił $88,9 \text{ s}$, a dopuszczalny błąd, pozwalający na uzyskanie maksymalnej liczby punktów, wynosił $\pm 3,1 \text{ s}$ ($\pm 3,5\%$). Poza tym przedziałem liczba punktów malała liniowo do zera, przyznawanego za błąd równy co najmniej $\pm 6,2 \text{ s}$ ($\pm 7,0 \%$).

2.3.

	Początkowe stężenia [mmol dm ⁻³]			Przyjęty czas reakcji [min]	Szybkość reakcji [mmol dm ⁻³ min ⁻¹]
	Cysteina	Miedź [Cu]	H ₂ O ₂		
Zbiór stężeń Nr 1	3,30	0,100	14,0	1,137	2,902
Zbiór stężeń Nr 2			8,00	1,437	2,296

P2.4. Odpowiedź: $p = 0,42$.

Obliczenia: $2,902 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k (14,0 \text{ mmol dm}^{-3})^p$

$2,296 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k (8,00 \text{ mmol dm}^{-3})^p$

$$\frac{2,902}{2,296} = \left(\frac{14,0}{8,00}\right)^p$$

$$p = \frac{\log 1,264}{\log 1,75}$$

P2.5.

$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$

$a = 0,1010 \text{ min}^{-1}$

$b = 1,488 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

P2.6. Odpowiedź: $k_1 = 1,01 \text{ min}^{-1} \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3$ $k_2 = 14,9 \text{ min}^{-1}$

Obliczenia:

$k_1[\text{Cu}] = a \Rightarrow k_1 = a/[\text{Cu}] = 0,1010 \text{ min}^{-1}/(0,100 \text{ mmol dm}^{-3})$

$k_2[\text{Cu}] = b \Rightarrow k_2 = b/[\text{Cu}] = 1,488 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}/(0,100 \text{ mmol dm}^{-3})$

Zadanie 3

P3.1 Wymiana jonowa: $\text{R-H} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{R-Na} + \text{HCl}$

Reakcja zobojętniania: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Reakcja wskaźnika: $\text{HInd} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}_2\text{O}$

P3.2. Przykładowe wyniki:

Numer analizy	Objętość Catexu V1 [cm ³]	Zużycie NaOH V2 [cm ³]
1	5,00	19,00
2		19,50
3		19,70
Przyjęta wartość V2 (4 cyfry znaczące)		19,40

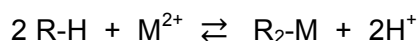
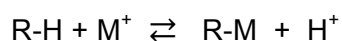
Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 1,5\%$ od wartości wzorcowej równej tu $20,65 \text{ cm}^3$ (w innych zestawach było to $13,10$ lub $17,20 \text{ cm}^3$). Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 4,0\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $32,0 - 8,0 \times |(V_{2\text{zawodnika}} - V_{2\text{wzorcowy}})/V_{2\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.3

$$Q_v(\text{H}^+) = \frac{V2 \times c(\text{NaOH})}{V1} = \frac{19,40 \text{ cm}^3 \times 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}}{5,0 \text{ cm}^3} = 1,032 \text{ mmol cm}^{-3}$$

P3.4

Wymiana jonowa dotycząca próbki:



P3.5. Przykładowe wyniki

Numer analizy	Objętość Catexu V3 [cm³]	Objętość próbki V4 [cm³]	Zużycie NaOH V5 [cm³]
1	5,00	50,00	13,00
2			13,20
3			13,10
Przyjęta wartość V5 (4 cyfry znaczące)			13,10

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 4,0\%$ od wartości wzorcowej przypadającej (dla różnych zawodników) w granicach $7,54 - 16,12 \text{ cm}^3$. Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 15,0\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $21,81818 - 1,45455 \times |(V5_{\text{zawodnika}} - V5_{\text{wzorcowy}}) / V5_{\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.6.

$$c^*(\text{M}^+) = \frac{V3 \times Q_v(\text{H}^+)_{\text{ionex}} - V5 \times c(\text{NaOH})}{V4}$$

$$c^*(\text{M}^+) = \frac{5,00 \text{ cm}^3 \times 1,032 \text{ mol dm}^{-3} - 13,10 \text{ cm}^3 \times 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}}{50,00 \text{ cm}^3}$$

$$c^*(\text{M}^+) = 33,51 \text{ mmol dm}^{-3}$$

P3.7. Przykładowe wyniki

Numer analizy	Objętość próbki V6 [cm ³]	Zużycie EDTA V7 [cm ³]
1	10,00	14,20
2		14,25
3		14,25
Przyjęta wartość V7 (4 cyfry znaczące)		14,25

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 0,5\%$ od wartości wzorcowej równej 17,15 lub 18,41 cm³. Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 2,5\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $25,0 - 10,0 \times |(V7_{\text{zawodnika}} - V7_{\text{wzorcowy}}) / V7_{\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.8.

$$c^*(M^{2+}) = \frac{V7 \times c(\text{EDTA})}{V6}$$

$$c^*(M^{2+}) = \frac{14,25 \text{ cm}^3 \times 5,965 \text{ mol dm}^{-3}}{10,00 \text{ cm}^3} = 8,500 \text{ mmol dm}^{-3}$$

P3.9. Przykładowa identyfikacja wody mineralnej. Podane wyżej wyniki pozwoliły na identyfikację wody „Santovka” jako spełniającej w dostatecznym stopniu oba kryteria.