

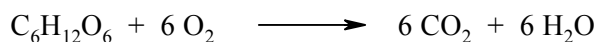
ZADANIA TEORETYCZNE

Temat I - Chemia Życia

Życie jest oparte na chemii. Wiele uwagi chemia poświęca wyjaśnianiu i obserwacjom procesów przebiegających w żywych organizmach.

Zadanie I-1 Tlen w Twoich procesach życiowych

Tlen, mający zasadnicze znaczenie dla życia każdego z nas, dostaje się do organizmu przez płuca i transportowany jest przez krew do tkanek naszego ciała. Tam może stać się źródłem energii poprzez reakcję utleniania cukrów:



w której uwalnia się 400 kJ energii na mol tlenu.

Tlen O_2 wychwytywany jest przez krew przez cztery grupy hemowe (Hm) w białku hemoglobinie (Hb). Wolny Hm składa się z jonu Fe^{2+} przyłączonego do czterech atomów N ligandu porfiryнового²⁻. Tlen może tworzyć wiązanie w miejscu koordynacyjnym Fe^{2+} tworząc kompleks $\text{Hm}\cdot\text{O}_2$. W podobny sposób w związek kompleksowy może być wiązany tlenek węgla, z utworzeniem kompleksu $\text{Hm}\cdot\text{CO}$. CO jest trucizną, ponieważ wiąże się z Hm silniej niż O_2 . Stała równowagi K_1 reakcji:

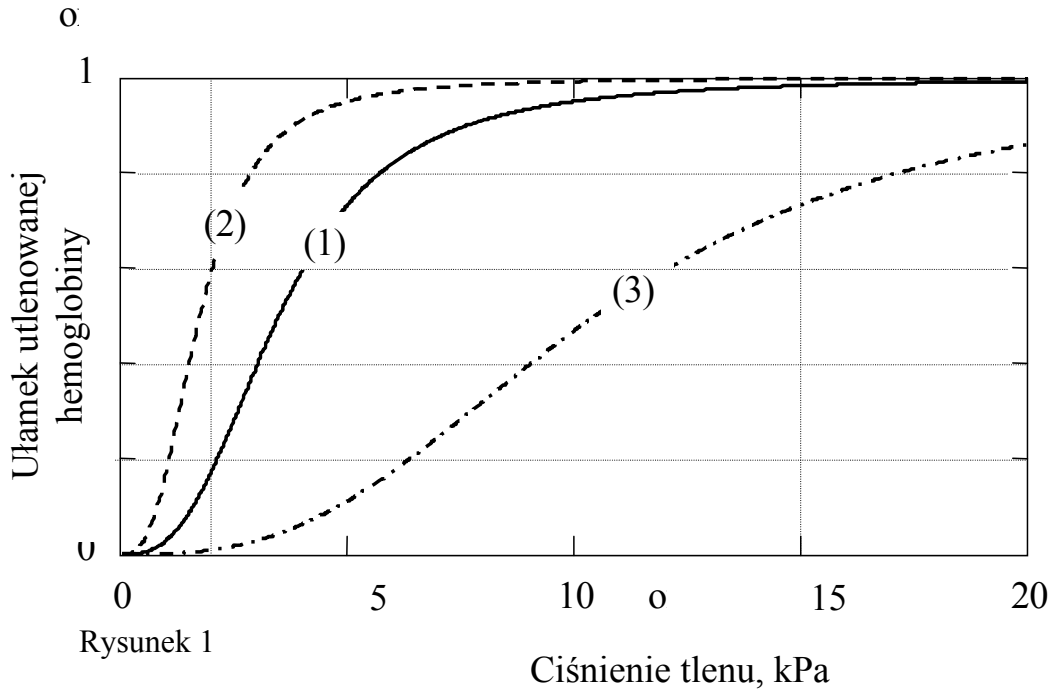


jest 10000 razy większa od stałej równowagi K_2 dla reakcji:



Każda cząsteczka Hb może przyjąć cztery cząsteczki O_2 . Krew w kontakcie z O_2 absorbuje ułamek tej ilości, zależnie od ciśnienia tlenu, jak pokazano na rys. 1 (krzywa 1). Na tym samym rysunku pokazano także krzywe (2) i (3) dla krwi zawierającej dwa

rodzaje hemoglobiny o odbiegającej od normy charakterystyce. Te ostatnie przebiegi dotyczą pacjentów z pewnymi dziedzicznymi schorzeniami.



Odnośne dane ilościowe przedstawiają się następująco: ciśnienie O_2 w płucach wynosi 15 kPa a w mięśniach 2 kPa. Maksymalny przepływ krwi przez serce i płuca wynosi $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Czerwone ciała krwi zajmują 40% objętości krwi; wewnątrz tych ciałek stężenie Hb wynosi 340 kg m^{-3} ; Hb ma masę molową 64 kg mol^{-1} . $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

- I-1-1** Na podstawie zależności między K i standardową entalpią swobodną ΔG^0 reakcji oblicz różnicę między wartościami ΔG^0 dla reakcji (1) and (2) z udziałem hemu.
- I-1-2** Na podstawie rysunku 1 oszacuj (z dokładnością do 2 cyfr znaczących) ile moli O_2 pozostawianych jest w tkankach mięśniowych kiedy jeden mol Hb przenosi się z płuc do mięśni i z powrotem, dla trzech różnych typów Hb.

I-1-3 Specyficzny, esowaty kształt krzywej 1 wychwytu tlenu wynika z subtelnych cech strukturalnych Hb. Odbiegająca od normy charakterystyka Hb pokazana przez krzywą 2 nie jest optymalna ponieważ:

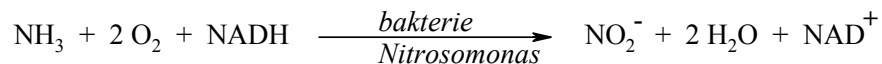
- a) Wiązanie z tlenem jest zbyt słabe.
- b) Wiązanie z tlenem jest zbyt silne.
- c) Maksymalna zdolność gromadzenia tlenu jest zbyt niska.
- d) Odchylenie od normy jest spowodowane zatruciem przez tlenek węgla.

I-1-4 Oblicz jaka ilość tlenu (w mol s⁻¹) może być dostarczona do tkanek przez krew zawierającą normalną hemoglobinę (1).

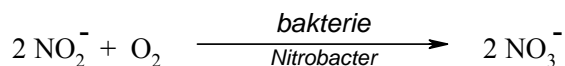
I-1-5 Oblicz maksymalną moc jaka może być produkowana przez ciało (zakładając, że jest ona ograniczona przez proces przenoszenia tlenu).

Zadanie I-2 Cykl azotowy w przyrodzie

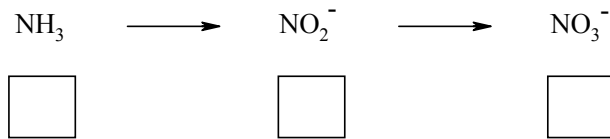
Amoniak jest substancją toksyczną dla zwierząt morskich, jeśli występuje w ilościach przekraczających 1 ppm. Bakterie nitryfikujące odgrywają istotną rolę w przetwarzaniu NH₃ najpierw do azotanu(III) a potem do azotanu(V) – postaci, w jakiej azot jest gromadzony w glebie.



NADH jest biochemicznym czynnikiem redukującym koenzymu: dinukleotydu nikotynamidowego (NAD), NAD⁺ jest utlenioną formą koenzymu NAD.



I-2-1 Podaj stopnie utlenienia azotu w następującym szeregu: (w kwadratach poniżej związków)



Spektrofotometryczna analiza azotanów(III) oparta jest na reakcji ze wskaźnikiem. Powstający wtedy barwny produkt wykazuje maksimum absorpcji przy $\lambda = 543 \text{ nm}$.

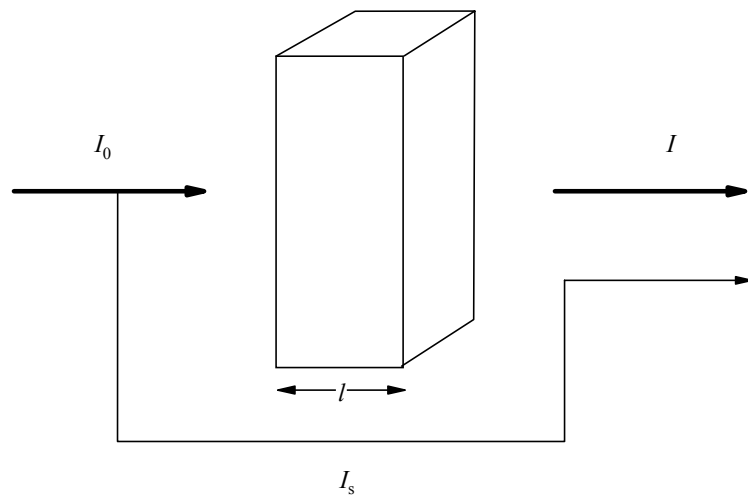
Dla przeprowadzenia analiz ilościowych konieczne jest sporządzenie krzywej wzorcowej, stanowiącej zależność między absorpcją dla długości fali $\lambda = 543 \text{ nm}$ (odpowiadającej maksymalnej absorpcji) i stężeniem azotanów(III) w szeregu wzorców.

I-2-2 Pomiary prowadzi się dla długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji ponieważ:

- a) nie nakładają się wpływy zanieczyszczeń
- b) nie ma wkładu od światła rozproszonego
- c) dokładność pomiaru jest optymalna
- c) żadne z tych sformułowań nie jest prawdziwe

Zaznacz właściwą odpowiedź.

Absorbancję mierzy się za pomocą spektrofotometru jednowiązkowego. Jednak 5% światła, tak zwane światło błądzące (rozproszone) I_s , trafia bezpośrednio do detektora (patrz Rysunek 2).



Rysunek 2

I-2-3 Oblicz wartość absorbancji A pokazywanej przez spektrofotometr jeśli $\varepsilon = 6000$

$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$ oraz $c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Oznaczając azot w postaci azotanów(III) w wodzie uzyskano następujące dane:

Stężenie azotu w postaci azotanu(III) (ppm)	Absorbancja przy 543 nm (kuweta 1,000 cm)
Ślepa próba	0,003 (z powodu zanieczyszczeń w rozpuszczalniku)
0,915	0,167
1,830	0,328

I-2-4 Na podstawie powyższych danych, używając wartości liczbowych absorpcji skorygowanych na zanieczyszczenia rozpuszczalnika, wyznacz nachylenie m i wyraz wolny b w równaniu krzywej wzorcowej $A = m c + b$.

Poniżej podano wyniki dwu analiz pewnej próbki wody. Pomiary przeprowadzono dla długości fali 543 nm w kuwecie o grubości 2,000 cm..

Próbka wody	Absorbancja
Analiza 1	0,562
Analiza 2	0,554

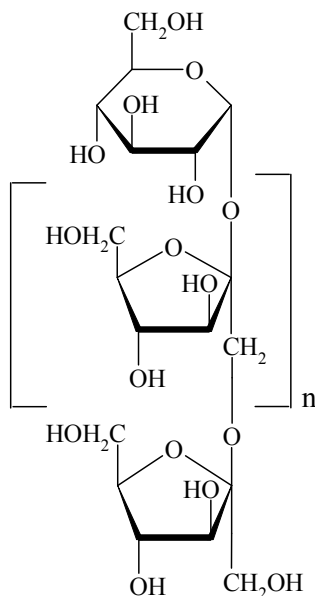
W celu obliczenia stężenia azotu w postaci azotanu(III) (c w ppm) można zastosować równanie otrzymane metodą najmniejszych kwadratów:

$$\text{Poprawiona absorbancja} = 0,1769 c + 0,0015$$

wyznaczone na podstawie pomiarów w kuwecie o grubości 1,000 cm.

I-2-5 Oblicz średnie stężenie azotu w postaci azotanu(III) w ppm oraz w $\mu\text{g cm}^{-3}$.

Wskazówka: użyj wyniku ślepej próby z problemu I-2-4.



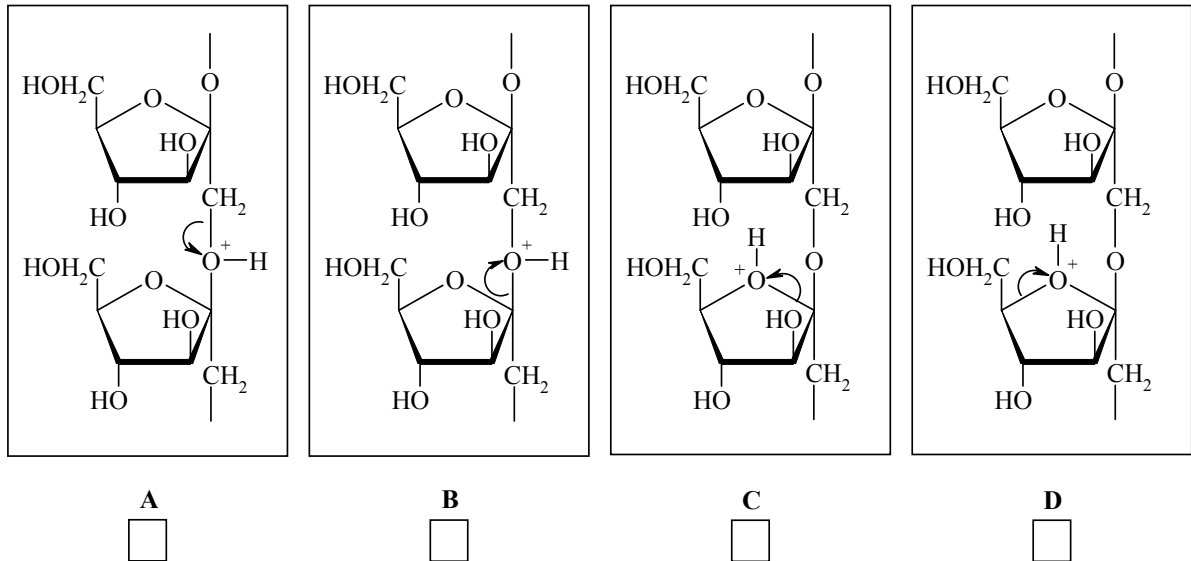
Temat II - Chemia przemysłowa

Zadanie II-1. Inulina - nowy surowiec

odnawialny

Inulina, która w Belgii i Holandii wytwarzana jest z korzeni cykorii, używana jest jako dodatek do potraw, ponieważ wywiera ona korzystny wpływ na florę bakteryjną jelit. Jest też wykorzystywana jako źródło fruktozy, która jest 1,9 razy słodsza od cukru i do produkcji mannitolu stosowanego w gumach do żucia. Inulina jest liniowym polimerem jednostek fruktozy z jednostką glukozową na jednym z końców - jej wzór rzutowy Haworthe'a jest podany po lewej stronie. W tym zadaniu rozpatruje się inulinę złożoną z 10 jednostek fruktozy ($n = 9$).

II-1-1 Inulina może ulegać hydrolizie pod katalitycznym wpływem jonów H^+ . Spośród podanych niżej możliwości (**A**, **B**, **C** oraz **D**) wskaż, które wiązanie C-O najprawdopodobniej ulega rozpadowi.



Zaznacz poprawny mechanizm rozpadu dla najbardziej efektywnej hydrolizy.

II-1-2 Hydroliza za pomocą wody znaczonej izotopowo może dostarczyć informacji na temat mechanizmu tego procesu, jeżeli zastosuje się techniki NMR, które mogą „widzieć” deuter (^2H) i izotop tlenu ^{17}O .

Wskaż, która znaczonej woda **najlepiej** nadaje się do tego celu.

- a) $^2\text{H}_2\text{O}$
- b) H_2^{17}O
- c) $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$
- d) Żadna z podanych wyżej.

II-1-3 W wyniku katalitycznego uwodornienia glukozy powstaje sorbitol (**S**), w wyniku zaś katalitycznego uwodornienia fruktozy (**F**) powstaje: mannitol (**M**) i sorbitol (**S**).

Narysuj wzory rzutowe Fischera fruktozy (**F**), sorbitolu (**S**) i mannitolu (**M**).

II-1-4 1,00 mol inuliny rozpuszczony w 2,00 kg wody z dodatkiem katalizatora, poddany został hydrolizie i następnie uwodornieniu w temp. 95°C w jednoetapowym procesie. Selektywność uwodornienia fruktozy do mannitolu / sorbitolu wynosi: 7 / 3.

Ile moli mannitolu i sorbitolu otrzymano?

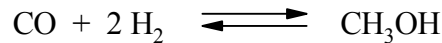
II-1-5 Gdy reakcja przebiegła do końca, katalizator został usunięty ze środowiska reakcji i mieszanina reakcyjna została ochłodzona do temp. 25°C. Rozpuszczalność **M** wynosi 0,40 mol kg⁻¹ wody w 25°C zaś rozpuszczalność **S** jest tak wysoka, że związek ten nie wytrąca się.

Oblicz ile moli **M** wytrąci się w postaci osadu.

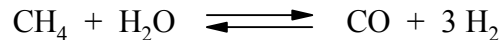
*Uwaga !: należy założyć, że rozpuszczony w wodzie sorbitol **S** nie wpływa na rozpuszczalność mannitolu **M** – przyp. red.*

Zadanie II-2 Produkcja metanolu

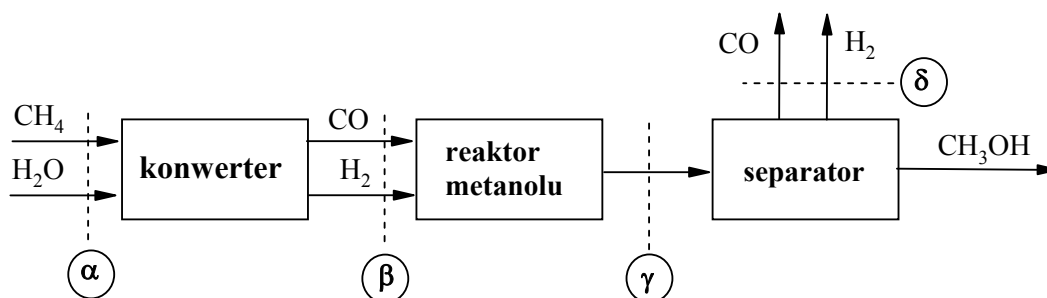
Metanol (CH₃OH) jest związkiem chemicznym, używanym do produkcji dodatków do benzyn oraz wytwarzania wielu znanych tworzyw sztucznych. W fabryce produkującej metanol zasadniczym procesem jest reakcja:



Wodór i tlenek węgla otrzymuje się w reakcji:



Na rysunku 3 przedstawione są schematycznie trzy wydziały fabryki, nazwane: ”**konwerter**” – do produkcji mieszaniny wodór-tlenek węgla; ”**reaktor metanolu**” i ”**separator**” – do oddzielania metanolu od CO i H₂. Cztery pozycje zaznaczone zostały symbolami: α, β, γ i δ .



Rysunek 3

Strumień metanolu w pozycji γ wynosi: $n [\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. Fabryka jest tak zaprojektowana, że $2/3$ CO ulega przemianie w metanol. Nadmiar CO i H_2 w pozycji δ używany jest do ogrzewania pierwszego reaktora. Zakłada się, że reakcja w konwerterze przebiega do końca.

II-2-1 Oblicz strumień CO i H_2 w pozycji β .

II-2-2 Oblicz strumień CO i H_2 w pozycji γ .

II-2-3 Oblicz strumienie: CH_4 i H_2O potrzebne w pozycji α .

II-2-4 W pozycji γ wszystkie składniki są gazami. Oblicz ciśnienia cząstkowe w MPa

dla CO, H_2 i CH_3OH w pozycji γ wykorzystując równanie:

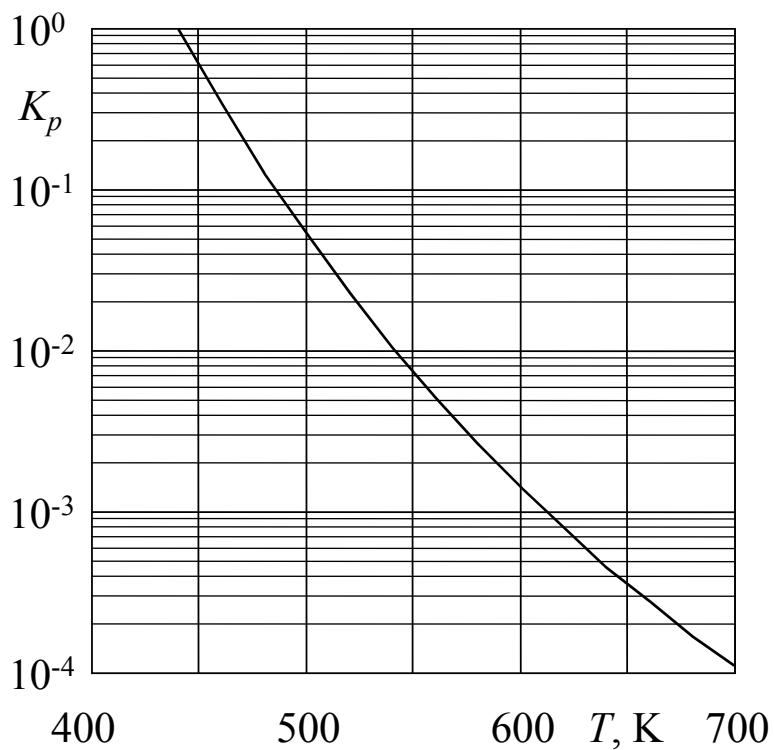
$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{cała}}}$$

gdzie: n_i jest strumieniem zaś p_i - ciśnieniem cząstkowym związku i , $n_{\text{całk}}$ jest strumieniem całkowitym w rozważanej pozycji, zaś p - całkowitym ciśnieniem w układzie. ($p = 10 \text{ MPa}$)

Gdy reaktor metanolu jest wystarczająco duży, reakcja przebiega do stanu równowagi. Ciśnienia cząstkowe w pozycji γ spełniają równanie:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

gdzie: p_0 jest stałe (0.1 MPa) a K_p jest funkcją temperatury, jak pokazano na rysunku 4 (pionowa skala jest skalą logarytmiczną).

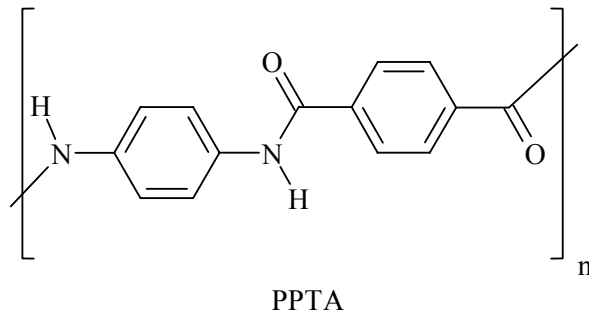


Rysunek 4

II-2-5 Oblicz wartość stałej równowagi K_p i wyznacz temperaturę T , w której reakcja musiałaby być prowadzona aby osiągnąć wspomniany wyżej stan równowagi.

Zadanie II-3 Aramidy, polimery wysokiej wytrzymałości

Aromatyczne poliamidy (aramidy) tworzą mocne włókna o wysokiej wytrzymałości, które znajdują zastosowania w produkcji materiałów kompozytowych, kamizelek kuloodpornych, nart wysokiej jakości, hełmów ochronnych itp. Aramid PPTA jest produkowany w północnej części Holandii, m.in. pod nazwami Kevlar® (DuPont) i Twaron® (Teijin). Łańcuchy PPTA są ściśle upakowane we włókna połączone w strukturę typu kartki.



II.3.1. Narysuj strukturę takiej kartki (wystarczy 3 łańcuchy).

II-3-2 Przyjmijmy dla polimeryzacji równomolowych ilości dwóch monomerów następujące oznaczenia:

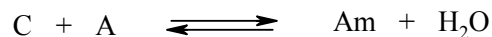
średnia długość łańcucha - \bar{P}_n ,

stopień konwersji - p (równa się on ułamkowi przereagowanych grup funkcyjnych)

całkowita liczba łańcuchów: - N_t ,

całkowita początkowa liczba cząsteczek monomerów - U_0 .

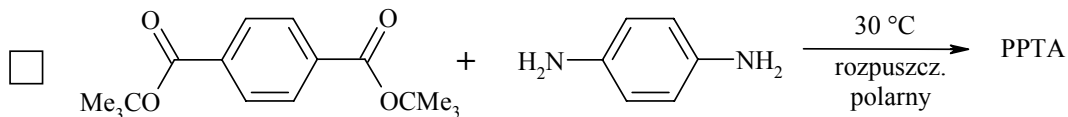
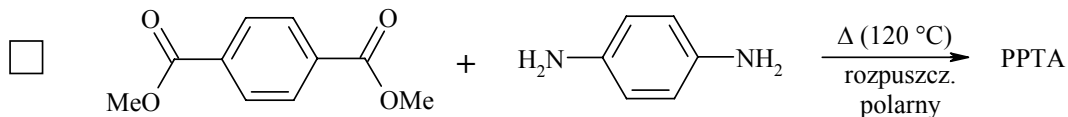
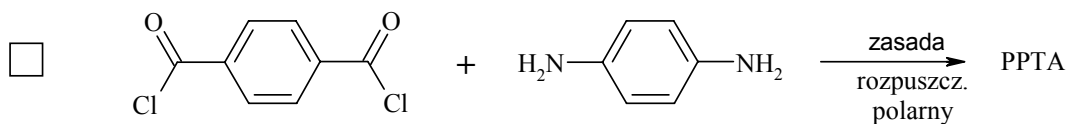
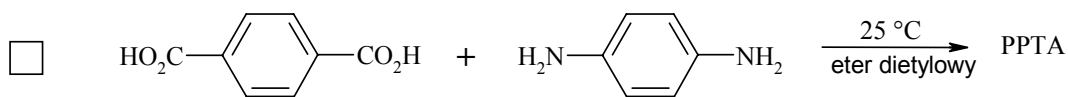
Zakładając, że równowaga polimeryzacji może być w sposób pełny opisana równaniem:



gdzie C oznacza dowolną grupę $-CO_2H$, A oznacza dowolną grupę $-NH_2$ zaś Am oznacza dowolną grupę amidową, oblicz stopień konwersji niezbędny do uzyskania średniej długości łańcucha równej 500.

II-3-3 W celu przeprowadzenia syntezy PPTA rozważano podane niżej możliwości.

Która z poniższych reakcji będzie przebiegać? Zaznacz właściwą odpowiedź (właściwe odpowiedzi).



II-3-4 Inny rodzaj aramidu można otrzymać z kwasu 4-aminobenzoesowego (kwasu 4-aminobenzenokarboksylowego) na drodze ogrzewania

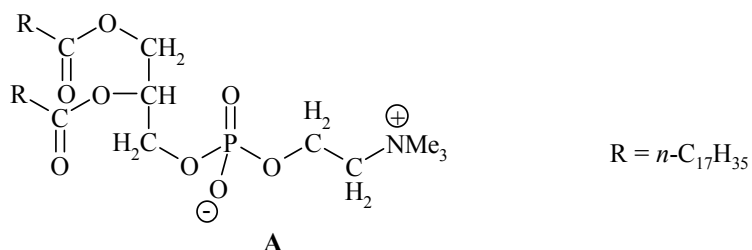
(a) Podaj strukturę tego aramidu ($n = 4$)

(b) Oblicz średnią długość łańcucha w stanie równowagi (reakcja przebiega w zamkniętym naczyniu). Stała równowagi: $K = 576$.

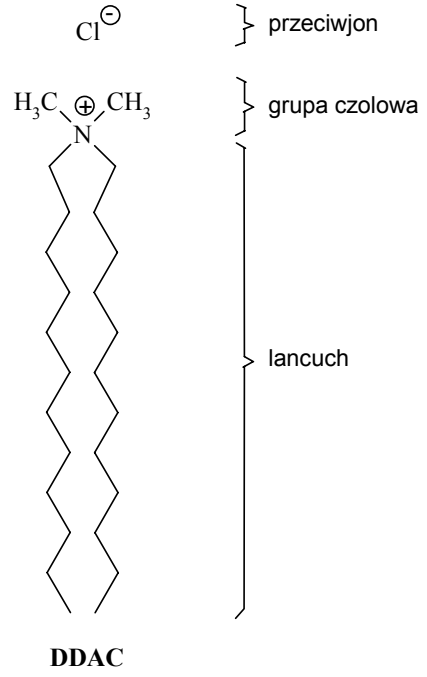
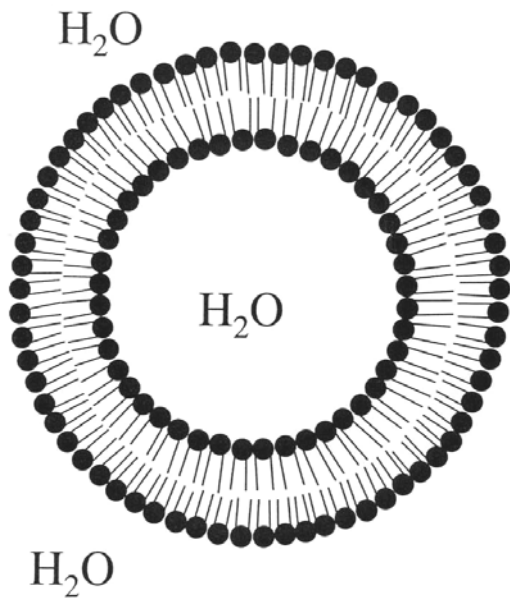
Temat III - Chemia molekul funkcyjnych w przyrodzie

Zadanie III-1 Fosfolipidy w membranach

Biologiczne błony komórkowe są złożonymi, funkcyjnymi, niekowalencyjnymi agregatami molekularnymi, w większości złożonymi z lipidów i protein. Ich funkcja ma zasadnicze znaczenie w procesach życiowych. Oddzielają one wnętrze komórki od jej otoczenia i wyznaczają tym samym specyficzny przepływ informacji między wnętrzem komórki i jej otoczeniem. Fosfolipidy są jednymi z najważniejszych składników błon komórkowych. Przykładem fosfolipidu jest związek **A**.

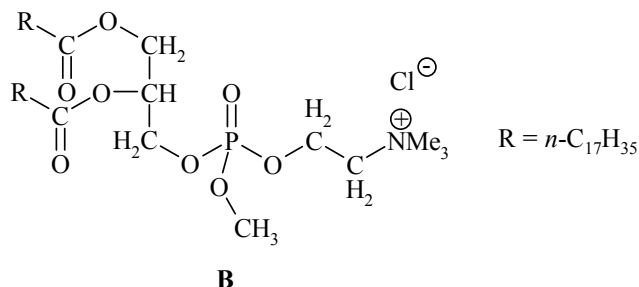
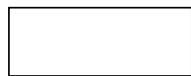


W trakcie procesu dyspergowania w wodzie (powyżej niewielkiego stężenia krytycznego) związek **A** tworzy zamknięte dwuwarstwowe struktury zwane liposomami, które są wykorzystywane jako struktury modelowe przy badaniu chemicznych aspektów funkcjonowania znacznie bardziej rozbudowanych błon komórkowych. Liposomy są globularnymi agregatami z polarną lub jonową grupą czołową skierowaną do fazy wodnej i alkilowymi łańcuchami ułożonymi w hydrofobowym rdzeniu. W dwuwarstwowej strukturze zawarta jest wewnętrzna komora wypełniona wodą. Dwułańcuchowe środki powierzchniowo czynne także tworzą zamknięte dwuwarstwowe zespoły podobne do liposomów, zwane z powodu swego kształtu „pęcherzykami” (ang.: *vesicles*). Przykładem jest tu chlorek di-*n*-dodecyldimetyloamoniowy (**DDAC**).



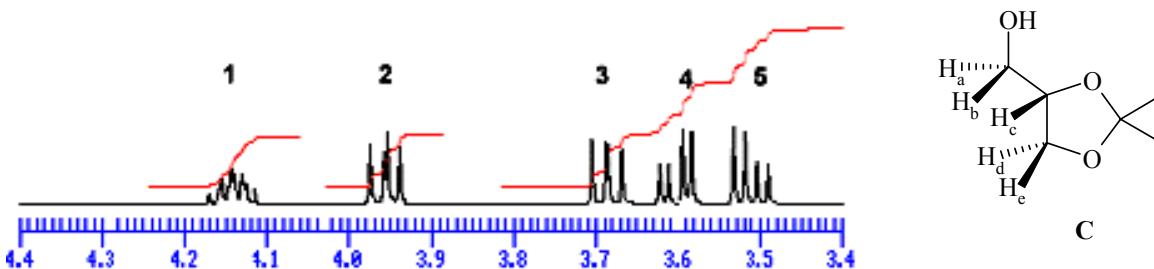
III-1-1 (a) Ile istnieje stereoizomerów związku A?

(b) Ile istnieje stereoizomerów trialkilofosforanu B?



III-1-2 Prekursorem w syntezie związku A jest acetonid (ketal acetonu) C otrzymany z gliceryny. Fragment widma $^1\text{H-NMR}$ związku C przedstawiony jest niżej.

Który numer sygnału w poniższym widmie $^1\text{H-NMR}$ odpowiada protonowi H_c ?



III-1-3 Dwuwarstwa liposomu może być charakteryzowana przez następujące parametry: V (objętość łańcuchów węglowodorowych), a_0 (optymalna powierzchnia przekroju grup czołowych fosfolipidu w agregacie) i l_c (maksymalna długość łańcucha jaką można założyć dla grupy alkilowej). Dla nierozgałęzionych łańcuchów alkilowych zawierających n atomów węgla można w przybliżeniu przyjąć:

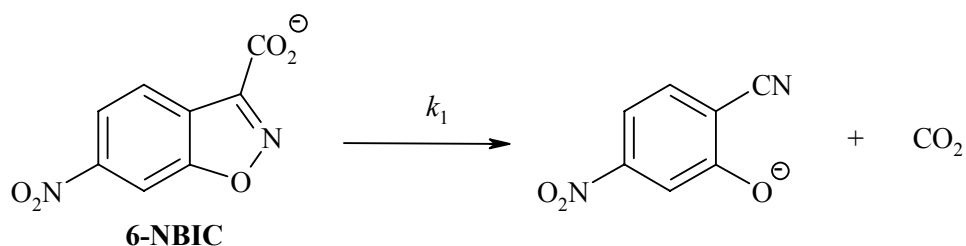
$$V = (27,4 + 26,99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0,154 + 0,1265 n) \text{ nm}$$

Dla bardzo dużych wartości n , oddziaływania między łańcuchami dominują nad odpychaniem grup czołowych.

Oblicz najmniejszą powierzchnię przekroju grup czołowych dla takich bardzo dużych wartości n .

III-1-4 Pęcherzyki otrzymane z **DDAC** (powyżej jego krytycznego stężenia, oznaczonego przez c_{vc}) katalizują jednocząsteczkową dekarboksylację 6-nitrobenzoizoksazolo-3-karboksylanu (**6-NBIC**).



W wodzie, w 25 °C, $k_1 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Dla stężenia **DDAC** równego c_1 , przy którym **6-NBIC** staje się całkowicie związany przez pęcherzyki, $k_1 = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Naszkicuj wykres zależności k_1 od. $[\text{DDAC}]$ dla $[\text{DDAC}] = 0 \rightarrow 3 c_1$.

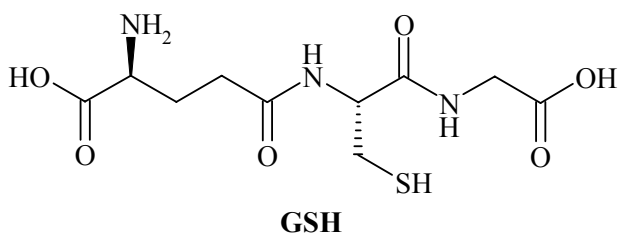
III-1-5 Zasadniczą przyczyną efektywności katalizy dekarboksylacji **6-NBIC** przez pęcherzyki **DDAC** jest:

- Fakt, że dekarboksylacja jest katalizowana przez jony Cl^- związane z powierzchnią pęcherzyka.
- Efektywna desolvatacja (dehydratacja) grupy karboksylowej w związanej przez pęcherzyk cząsteczce **6-NBIC**.
- Mocne wiązanie CO_2 wewnątrz pęcherzyka.
- Mocne wiązanie przez pęcherzyk produktu reakcji organicznej, w stosunku do siły wiązania z **6-NBIC**.

Zaznacz poprawną odpowiedź.

Zadanie III-2 Glutatio: ważny mini-peptyd

Glutation, o skrótowej nazwie: GSH, jest małym peptydem, obecnym niemal we wszystkich tkankach zwierzęcych. GSH spełnia ważne biologiczne funkcje, np. odtrutki na substancje o charakterze elektrofilowym oraz jako reduktora nadtlenków organicznych we krwi. Związek o charakterze elektrofilowym reaguje nieodwracalnie z GSH, przeważnie w wątrobie, tworząc pierwotny produkt, który w wyniku szeregu biotransformacji przekształca się w tzw. kwas merkapturowy - wydalany z moczem. Utleniacze reagują z GSH prowadząc do disulfidu GSSG, który może być enzymatycznie przekształcany z powrotem w GSH za pomocą reduktaz. Stosunek GSH/GSSG w większości komórek jest ≥ 500 .

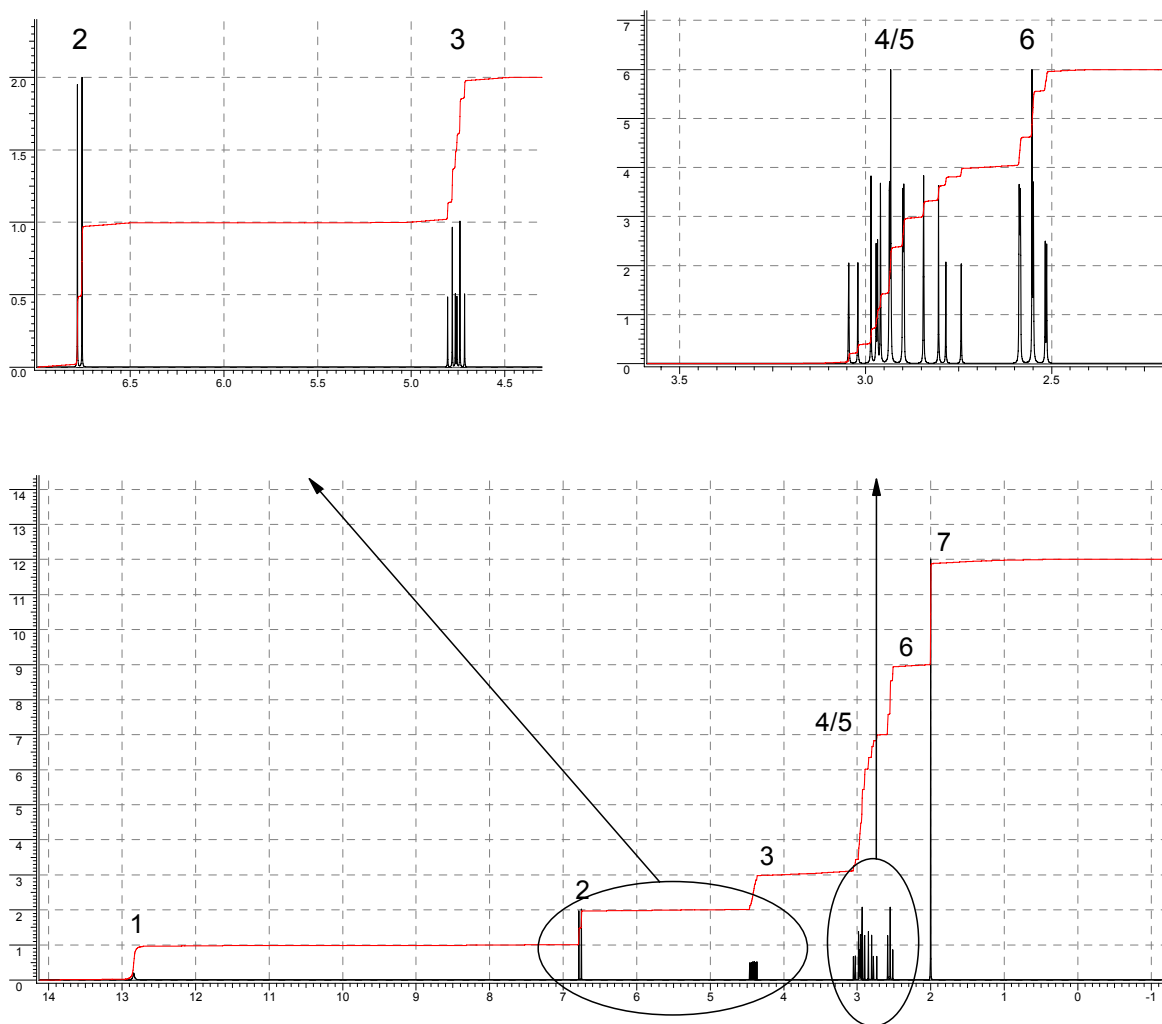


III-2-1 (a) Ile reszt aminokwasowych jest obecnych w GSH?

(b) Podaj wzory odpowiednich aminokwasów i zaznacz centra chiralne za pomocą gwiazdki.

III-2-2 Kwas merkapturowy **A** wyizolowany z moczu człowieka mającego kontakt z akrylonitrylem ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) ma wzór sumaryczny $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Widmo $^1\text{H-NMR}$

związku **A** w $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ pokazane jest na Rys.1. Gdy produkt został potraktowany D_2O , zniknęły sygnały $\delta=12,8$ ppm i $\delta=6,8$ ppm a sygnał o numerze **3** uległ uproszczeniu.



Rys. 1

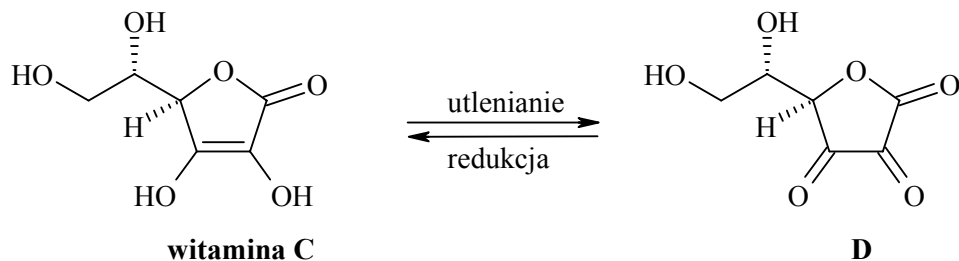
- (a) Sygnały w widmie NMR odpowiadają protonom następujących grup: CH, CH₂, CH₃, OH i NH. Wpisz te grupy w odpowiednich prostokątach w odniesieniu do sygnałów: 1-7.

Sygnal	1	2	3	4/5	6	7
Protony	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

(b) Ile atomów węgla nie związanych z protonami występuje w związku A?

(c) Narysuj strukturę związku A.

III-2-3 Witamina C (kwas askorbinowy) reaguje z utleniaczami dając kwas dehydroaskorbinowy **D**



Spożywanie świeżych owoców jest zdrowe

- ponieważ witamina C tworzy kompleks z GSH.
- ponieważ witamina C reaguje ze związkami elektrofilowymi.
- ponieważ witamina C usuwa utleniacze i zabezpiecza przed niepotrzebnym zużyciem się GSH.
- Z wielu powodów, ale żaden z nich nie ma związku z GSH.

Temat IV - Chemia a światło i energia

Chemia odgrywa główną rolę w spełnianiu naszych oczekiwań co źródeł do światła i energii. Nasze życie byłoby nie do pomyślenia bez sztucznego oświetlenia i energii umożliwiającej poruszanie się.

Zadanie IV-1 Lampy oświetleniowe

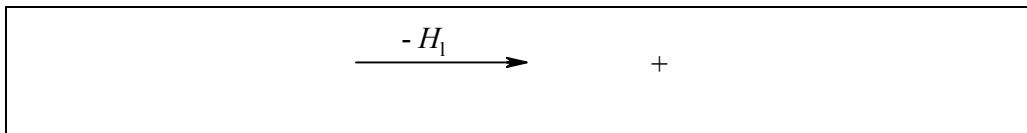
Lampy oświetleniowe produkowane są w Holandii od 1891 roku. W porównaniu z pierwszą wyprodukowaną wtedy lampą te obecnie wytwarzane są nieporównanie lepszej jakości, szczególnie od chwili wprowadzenia lamp opartych na wyładowaniach elektrycznych w gazach. Czas życia lamp zwiększył się o rzędy wielkości. Istotną kwestią jest także barwa światła. Obecnie stosuje się związki metali ziem rzadkich, takie jak $CeBr_3$, aby uzyskać w lampie temperaturę barwy 6000 K. Związki te w temperaturze pokojowej są jonowymi substancjami stałymi a pod wpływem ogrzewania częściowo sublimują z wytworzeniem pary obojętnych cząsteczek halogenku metalu. Dla osiągnięcia wysokiego ciśnienia pary entalpia sublimacji powinna być możliwie mała.

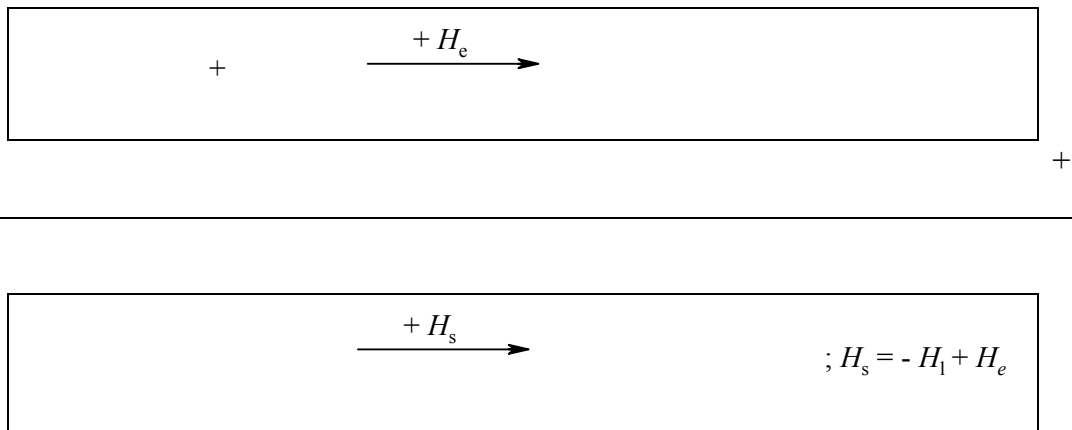
IV-1-1. Podaj elementy cyklu termodynamicznego (prawo Hessa) dla sublimacji $CeBr_3$,

przebiegającej poprzez parę jednoatomowych jonów. ($H_l = H_{\text{sieciowa}}$; $H_e =$

$H_{\text{elektrostatyczna}}$; $H_s = H_{\text{sublimacji}}$; H nie jest bezwzględną wartością entalpii, H

oznacza w istocie ΔH)





Energię sieciową ciała stałego można wyznaczyć na podstawie równania Borna–

Landégo:

$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

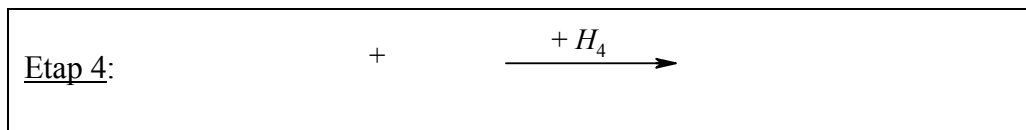
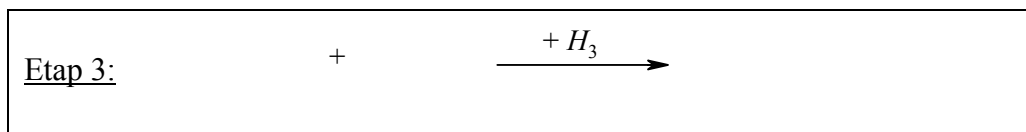
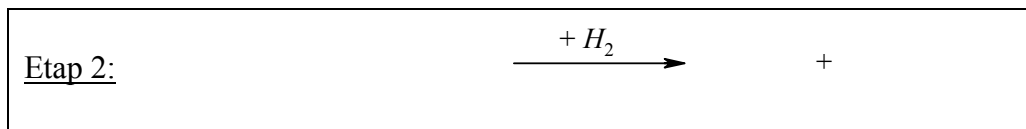
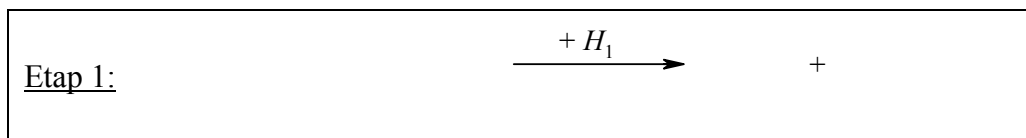
Czynnik $f e^2$ (niezbędny dla obliczenia energii sieciowej w kJ mol^{-1}) przyjmuje wartość 139 jeśli promienie jonowe wyrażone są w nm. Stała Madelunga A dla tej sieci wynosi 2,985. Wykładnik Borna n wynosi 11. Ładunki jonów Z_+ and Z_- są liczbami całkowitymi (Z_- jest ujemne) . Dla obliczenia energii gazowego CeBr_3 (w przypadku gdy powstaje on z jonów) można zastosować to samo równanie Borna-Landégo pozbawione wielkości A . Struktura CeBr_3 w fazie gazowej jest płaska trójkątna. Promień Ce^{3+} wynosi 0,115 nm a promień Br^- wynosi 0,182 nm.

IV-1-2 Oblicz entalpię sublimacji CeBr_3 (wynik w postaci liczby całkowitej, pamiętaj o znakach !)

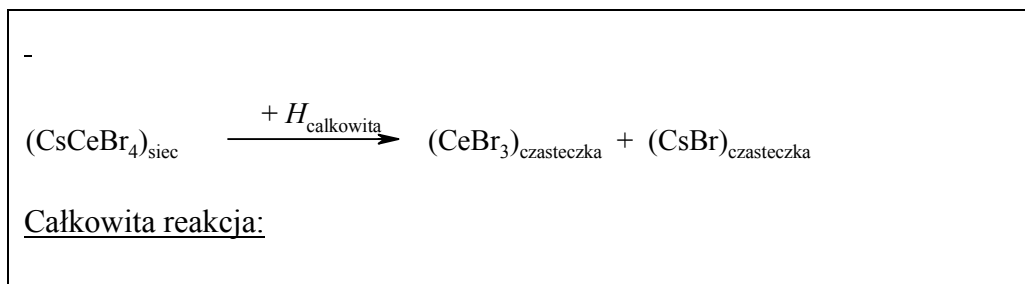
Podjęto próby skonstruowania lepszej lampy przez dodanie stechiometrycznej ilości CsBr do CeBr_3 w lampie, co w temperaturze pokojowej prowadzi do stałego

CsCeBr₄. Kiedy spada temperatura sublimacji, czas życia lampy odpowiednio wzrasta. Sieć CsCeBr₄ ma strukturę NaCl z Cs⁺ jako kationami oraz tetraedrycznymi CeBr₄⁻ jako złożonymi anionami. Sublimacja CsCeBr₄ prowadzi do pary (tzn. gazu) cząsteczek CsBr and CeBr₃.

IV-1-3. Podaj równania reakcji składające się na cykl termochemiczny (prawo Hessa) dla tego procesu, w którym pewne etapy zawierają jony CeBr₄⁻, jony jednoatomowe i/lub obojętne cząsteczki w fazie gazowej.



+



IV-1-4. Oblicz entalpię sublimacji CsCeBr_4 (podaj wynik jako liczbę całkowitą). Do wszystkich etapów obliczeń zastosuj równanie Borna–Landégo i podaj także poszczególne, pośrednie wartości energii (uważaj na znaki !). Stała Madelunga dla NaCl wynosi 1,75. Odległość Cs–Ce w sieci wynosi 0,617 nm. Anion CeBr_4^- jest tetraedrem, w którym stosunek długości krawędzi do odległości między wierzchołkiem tetraedru i jego środkiem ciężkości wynosi $(2\sqrt{6})/3 = 1,633$. Wykładnik Borna dla CsBr wynosi 11. Promień Cs^+ wynosi 0,181 nm.

IV-1-5. Wyciągnij wniosek wynikający z Twoich poprzednich odpowiedzi. Czy dodanie

CsBr było dobrym pomysłem ? Podaj właściwą odpowiedź.

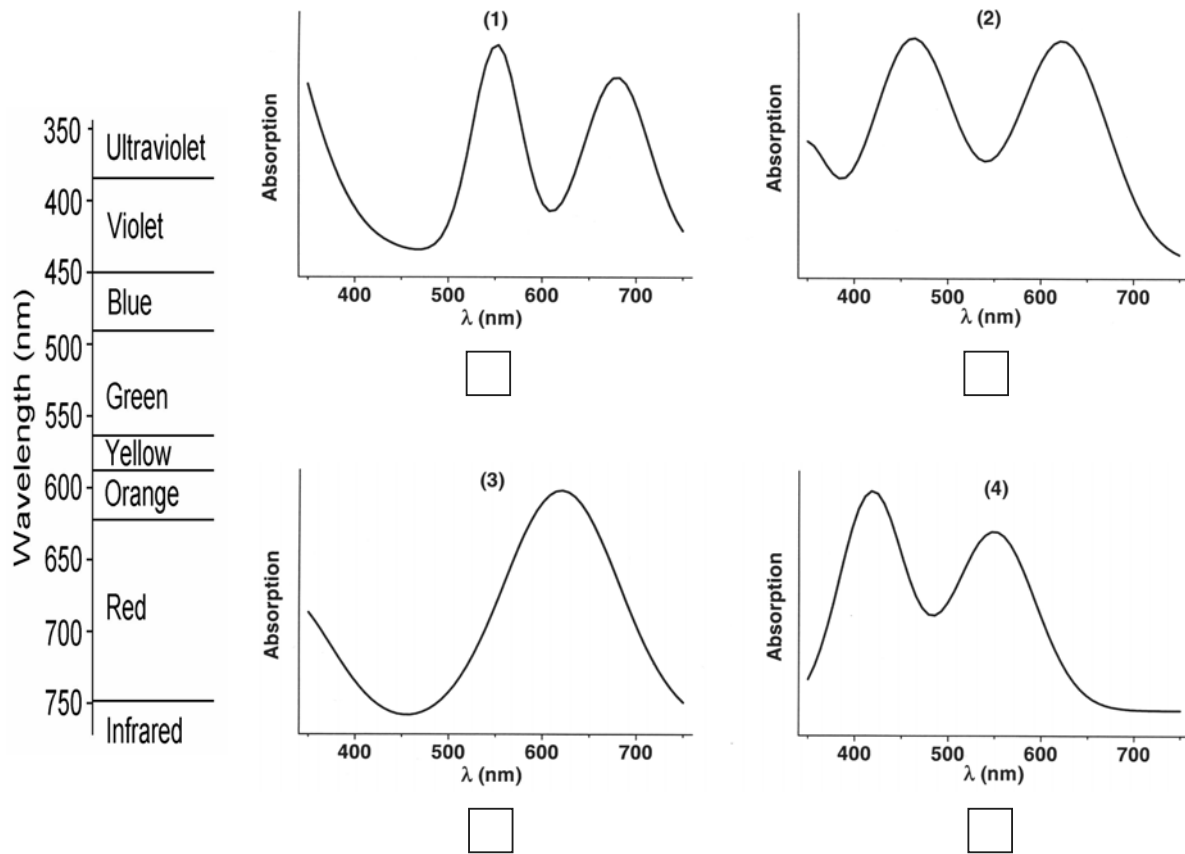
- a) Dodanie CsBr jest niekorzystne
- b) Dodanie CsBr nie wywiera żadnego wpływu
- c) Dodanie CsBr jest korzystne
- d) Na podstawie tych danych nie można udzielić jednoznacznej odpowiedzi

Problem IV-2 Czerwony rubin

Kryształy rubinu mają barwę głębokiej czerwieni i dobrze znane jest ich zastosowanie w jubilerstwie. Niewiele osób wie, że “sercem” pierwszego lasera,

zbudowanego w 1960 r. przez Maimana, był duży kryształ rubinu. Czerwona barwa rubinu wynika z absorpcji światła przez jony Cr^{3+} wbudowane w kryształy bezbarwnego tlenku glinu (Al_2O_3). Jon Cr^{3+} ma 3 elektrony na podpowłoce $3d$ i absorpcja światła zachodzi dzięki przejściom elektronowym między orbitalami $3d$ o niższej i wyższej energii.

IV-2-1 Wskaż, które z czterech poniższych widm absorpcyjnych jest widmem rubinu.



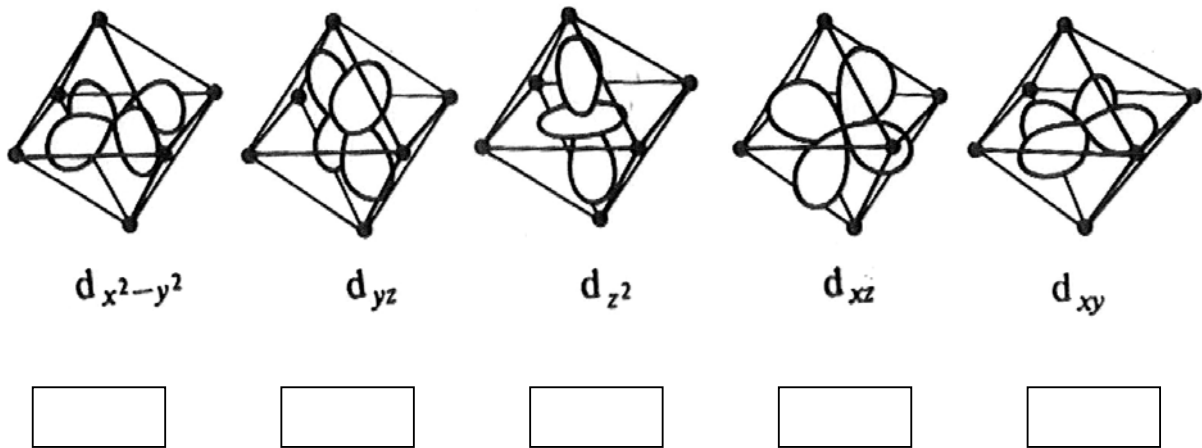
Rysunek 5

Pręt stosowany w laserach rubinowych jest cylindrem o długości 15,2 cm i średnicy 1,15 cm. Ilość obecnych obecnych w nim jonów Cr^{3+} wynosi 0,050 % masowych. Gęstość Al_2O_3 wynosi $4,05 \text{ g cm}^{-3}$. Masa atomowa $\text{Cr} = 52\text{u}$. ($1\text{u} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

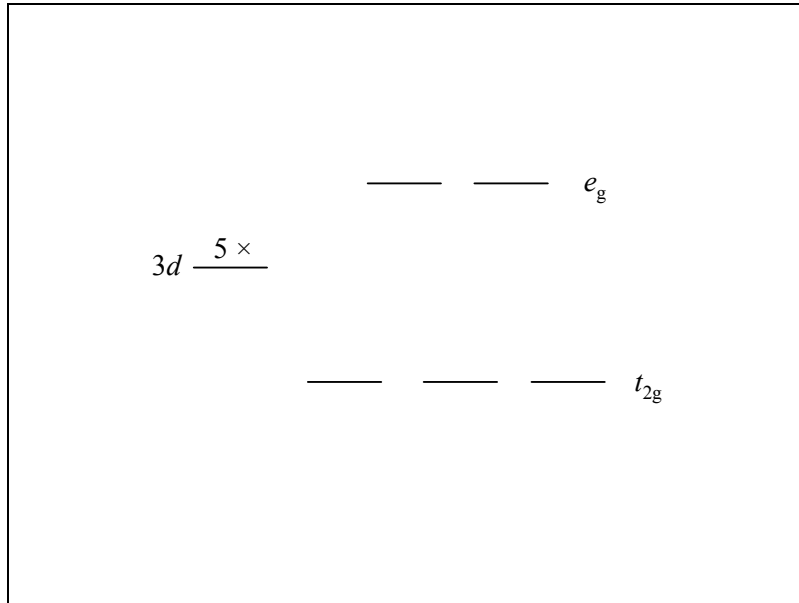
IV-2-2 Oblicz ile jonów Cr^{3+} znajduje się w tym pręcie laserowym.

W rubinach jony Cr^{3+} są koordynowane przez oktaedr 6 jonów tlenu. Kształty pięciu orbitali $3d$ pokazane są niżej. W prostokącie niżej pokazane jest rozszczepienie pięciu orbitali $3d$ na grupę trzech orbitali o niższej energii (t_{2g}) i grupę dwóch o wyższej energii (e_g).

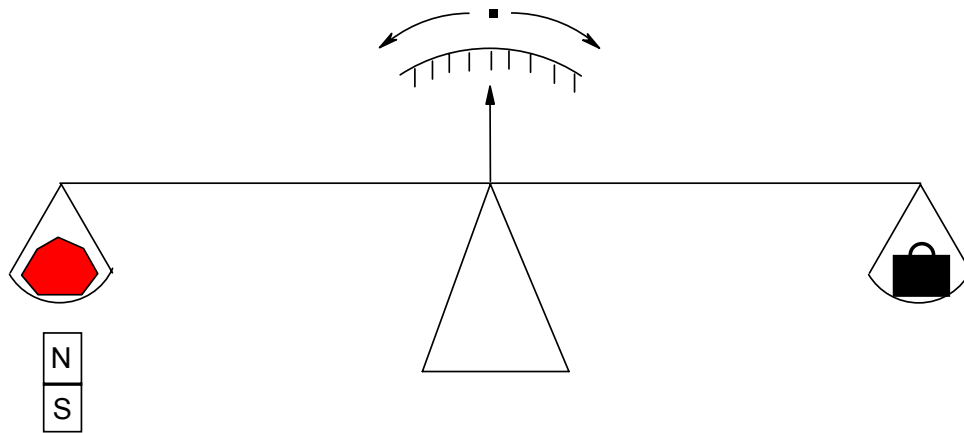
IV-2-3 W prostokątach poniżej wskaż, które z orbitali $3d$ (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) należą do grupy t_{2g} a które do grupy e_g .



IV-2-4 Rysując strzałki, pokaż rozkład trzech elektronów $3d$ pomiędzy pięć orbitali d Cr^{3+} , z uwzględnieniem kierunku magnetycznego momentu spinowego tych elektronów, odpowiadający najniższemu stanowi energetycznemu Cr^{3+} .



Rubin umieszczono na (niemagnetycznej) wadze. Po zrównoważeniu szalek (Rysunek 6) bezpośrednio pod szalką z rubinem umieszczono magnes.



Rysunek 6

IV-2-5 Wskaż, jak wtedy zachowa się rubin (zaznacz prawidłową odpowiedź)

- a) Magnes przyciągnie rubin (rubin przesunie się w dół)

- b) Obecność magnezu nie wywiera żadnego wpływu na rubin (rubin nie poruszy się)
- c) Magnes odpycha rubin (rubin przesuwa się do góry)
- d) Magnes wykazuje oscylacyjny wpływ na rubin (rubin porusza się w górę i w dół)

Problem IV-3 Akumulatory samochodowe

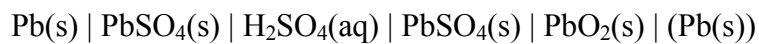
Akumulatorowo zasilane pojazdy elektryczne (w skrócie: EV) prawdopodobnie zdobywać będą coraz większą popularność w ciągu najbliższych 50 lat z powodu narastającej troski o wzrost zanieczyszczenia środowiska powodowanego przez pojazdy wykorzystujące silniki spalinowe. Przyczyną obecnego niewielkiego sukcesu handlowego pojazdów elektrycznych (EV) jest to, że charakterystyka zasilających je akumulatorów musi wykazywać wydajność i ekonomiczność porównywalną z pojazdami zasilanymi konwencjonalnie.

Kwasowe akumulatory ołowiowe są szeroko stosowane jako przenośne źródła energii w pojazdach i połączeniach elektrycznych. Taki kwasowy akumulator ołowiowy, zdolny do wydajnego ponownego naładowania, charakteryzuje się gęstością energii: 45 Wh/kg.

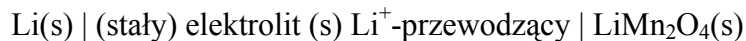
Na obecnym etapie ewolucji akumulatorów do elektrycznych pojazdów EV najbardziej obiecującym, perspektywicznym rozwiązaniem jest zdolny do ponownego ładowania lekki akumulator litowo-jonowy. Akumulatory takie są intensywnie badane na całym świecie; stwarzają one także nadzieję na umożliwienie magazynowania energii elektrycznej uzyskiwanej z ogniw słonecznych. Masa akumulatorów litowych stanowi

1/3 masy kwasowego akumulatora ołowiowego. Lit pełni w nich rolę elektrody ujemnej. Ma ona wysoką pojemność właściwą i potencjał elektrodowy. Typowym materiałem elektrody dodatniej jest przyjazny dla środowiska LiMn_2O_4 typu spinelu. Na strukturę spinelu składa się matryca z jonów tlenkowych o regularnym najgęstszym ułożeniu, stabilizowana jonami litu w położeniach tetraedrycznych i jonami manganu w położeniach oktaedrycznych. W LiMn_2O_4 połowa jonów manganu wykazuje stopień utlenienia +3 a połowa – stopień utlenienia +4.

Kwasowy akumulator ołowiowy opisuje schemat:



Akumulator litowy opisuje schemat:



W czasie rozładowania pojawia się $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ jako produkt. Ładowanie akumulatora prowadzi do wytworzenia Li(s) oraz LiMn_2O_4 .

IV-3-1 Napisz równania reakcji elektrochemicznych, przebiegających w czasie rozładowania na elektrodach kwasowego akumulatora ołowiowego.

IV-3-2 Napisz równania reakcji elektrochemicznych, przebiegających w czasie rozładowania na elektrodach akumulatora litowo-jonowego

IV-3-3 Podaj liczby koordynacyjne jonów litu oraz jonów manganu w strukturze LiMn_2O_4 typu spinelu.

Typowy samochód rodzinny o masie 1000 kg wymaga przynajmniej 5 kWh energii aby przejechać 50 km, co odpowiada zużyciu około $5,0 \text{ dm}^3$ lub 3,78 kg

benzyny. Objęto

Masa baku wyno

IV-3-4 Oblicz d

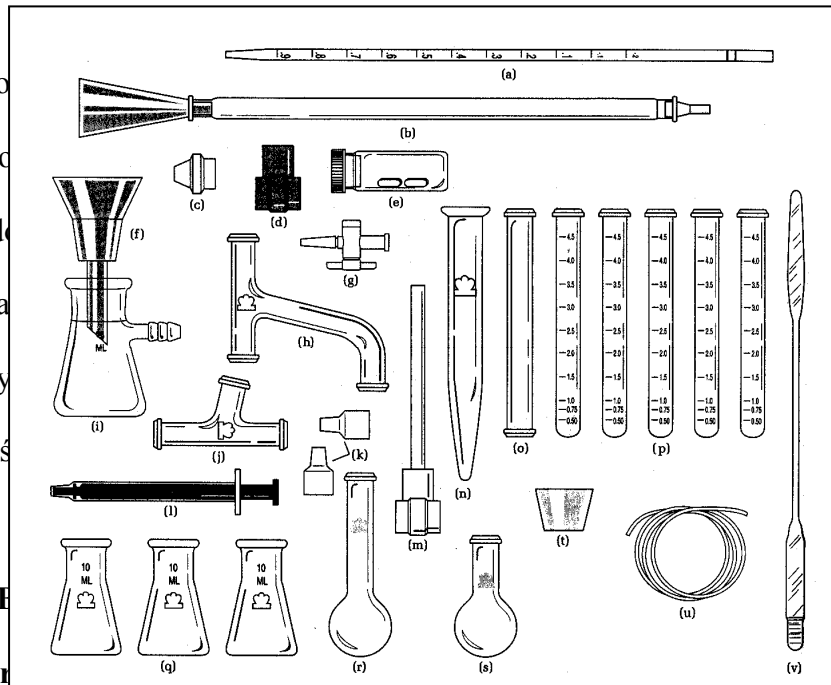
równowa

kwasowy

sprawnoś

ZADANIA LAB

Odczynniki, spr



50 dm³.

iony na

n w (a)

lnakową

Sprzęt szklany do skali półmikro

(a) Termometr (na stole)

(b) Kolumna chromatograficzna

- (c) nasadka do termometru
- (d) Łącznik
- (e) 2 magnet. elementy rotujące
- (f) Lejek Hirscha
- (g) Kranik przelotowy
- (h) Nasadka destylacyjna 60 mm
- (i) Kolba ssawkowa 25 cm³
- (j) Nasadka destylacyjna
- (k) Septy 8 mm
- (l) Strzykawka polietylen. 1 cm³
- (m) Pręt łącznikowy
- (n) Probówka do wirówki 15 cm³
- (o) Kolumna destylacyjna
- (p) Probówka 10 x 100 mm
- (q) Kolba stożkowa 10 cm³
- (r) Kolba z długą szyją 5 cm³
- (s) Kolba z krótką szyją 5 cm³
- (t) Nasadka filtracyjna
- (u) Wężyk teflonowy 1/16"
- (v) Łopatka

Pozostały sprzęt szklany i aparatura

Łaźnia piaskowa (piasek dostarczony osobno)

1

Kolba płaskodenna Erlenmeyera (50 cm ³)	1
Biureta (50 cm ³)	1
Uchwyt do biurety	1
Łapy z łącznikami	2
Statyw	2
Moździerz z tłuczkiem	1
Zlewka 100 cm ³	1
Menzurka 10 cm ³	1
Kolba miarowa 250 cm ³	1
Kolby miarowe 100 cm ³	2
Lejek szklany	1
Pipeta z podziałką 10 cm ³	2
Gruszka do pipety	1
Pipety Pasteura	10
Smoczki do pipet Pasteura	3
Papier do ważenia	20
Mieszadło magnetyczne	1
Element rotujący do mieszadła magnet.	1
Szczypce	1
Łyżka	1
Duży słoik do TLC (chrom. cienk warstw.)	1
Płytki do TLC (5 × 10 cm)	4
Kapilary do TLC (w probówce)	5

Kuwety 1.000 cm	2
Bagietka szklana	1
Probówki	4
Stoper	1
Torebki z zamknięciem	2

Odczynniki

N-acetylofenyloalaninian metylu (NACpheOMe)	500 mg (dokładna masa \pm 1 mg)
(S)-Fenyloalanina (Phe)	500 mg (dokładna masa \pm 1 mg)
Cyjanian sodu (NaOCN)	300 mg
Roztwór α -Chymotrypsyny (0,05% w wodzie)	10 cm ³ w fiołce (u asystenta obecnego na sali)
Pigułka z preparatem żelaza w kopercie	1 pigułka
Metanol (MeOH)	20 cm ³
Kwas chlorowodorowy (HCl) 4 mol dm ⁻³	50 cm ³
Wodorotlenek sodu (NaOH) 0,1 mol dm ⁻³	70 cm ³ (dokładne miano jest podane na Twoim arkuszu)
Wodorotlenek sodu (NaOH) 1 mol dm ⁻³	3 cm ³ w małej fiołce
Roztw. czerwieni propylowej (0,02% w etanolu)	3 cm ³ w małej fiołce
Roztwór buforowy pH=8	150 cm ³
Roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy (H ₂ NOH.HCl) 100 g dm ⁻³	10 cm ³

Roztwór 1,10-fenantroliny 1 g dm ⁻³	20 cm ³
Eter diizopropylowy	50 cm ³
Aceton (wysokiej czystości)	10 cm ³
Eluent do TLC (2% kw.mrówkowy w octanie etylu)	20 cm ³
Papierki wskaźnikowe	4 sztuki
Proszek filtracyjny (<i>Hi-flo filter aid</i>)	5 g
Tryskawka z acetonem (do mycia)	250 cm ³
Tryskawka z wodą demineralizowaną	500 cm ³

Aparatura do użytku ogólnego

Płytki grzejna (pod wyciągiem)

Łaźnia ultradźwiękowa

Pompka próżniowa

Spektrofotometr

Waga

Lampa UV

Sprzęt do użytku ogólnego

Ściereczki papierowe

Gąbka

Szczotka

Pojemnik na odpady

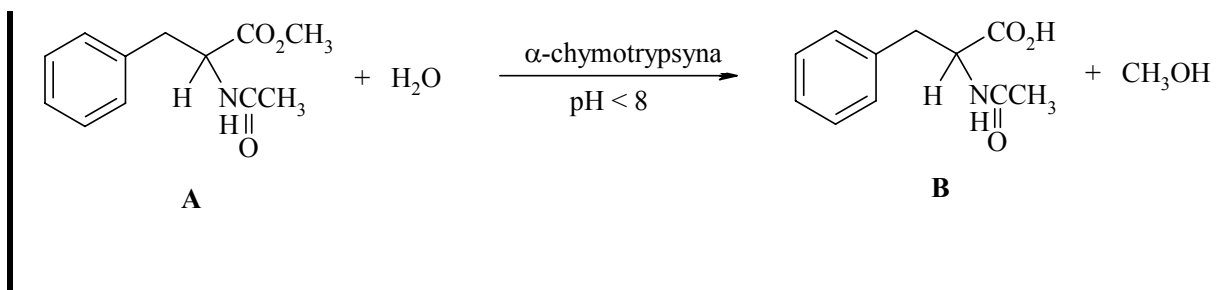
Parafilm

Zadanie laboratoryjne 1

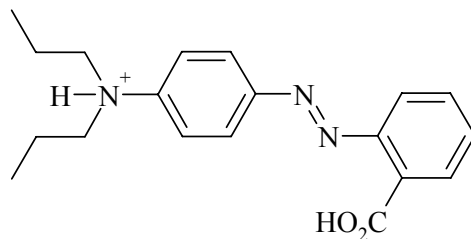
Enzymatyczna hydroliza *N*-acetylo-feniloalaninianu metylu.

Wstęp

α -Chymotrypsyna, enzym z grupy proteaz rozpoznający pochodne naturalnych α -aminokwasów katalizuje hydrolizę estrów. W tym eksperymencie będziesz badać enzymatyczną hydrolizę racemicznego *N*-acetylofeniloalaninianu metylu **A** (patrz schemat):



Szybkość powstawania *N*-acetylofeniloalaniny **B** można obserwować poprzez miareczkowanie za pomocą $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH w obecności czerwieni propylowej jako wskaźnika pH.



Czerwień propylowa (forma protonowana)
Dla $pH < 5$: różowa; dla $pH > 6$: żółta

Przepis

Uwaga: Potrzebna ilość α -chymotrypsyny będzie dostarczona w fiolce przez asystenta w laboratorium – na żądanie.

Racemiczny *N*-acetylofenyloalaninian metylu A [500 mg, dokładna masa (± 1 mg), oznaczony na etykiecie fiolki jako NacPheOMe] należy przenieść ilościowo do kolbki Erlenmeyera o pojemności 50 cm³ i rozpuścić w metanolu ($\sim 2,5$ cm³). Następnie należy dodać czerwień propylową (0,02% roztwór w etanolu; 4 krople). Eksperyment kinetyczny rozpoczyna się w momencie dodania jednej, całej porcji α -chymotrypsyny (10,0 cm³ 0,05% roztworu w wodzie destylowanej) (*wtedy włącz stoper*).

Kiedy mieszanina reakcyjna przybierze barwę różową, należy ją natychmiast zmiareczkować za pomocą 0,100 mol dm⁻³ NaOH do zmiany barwy roztworu na żółtą. Kiedy różowy kolor powróci, dodaj tyle titranta ile wystarcza na przywrócenie bladżółtej barwy, przez cały czas mieszając zawartość kolbki ruchem wirowym. Musisz zapisywać wskazania biurety jedynie co kolejne 5 minut (*uwaga: na początku eksperymentu zmiany barwy następują bardzo często*).

Badaj przebieg reakcji przez 75 minut. Dla zobrazowania kinetycznej charakterystyki tej enzymatycznej reakcji należy sporządzić wykres pokazujący zależność ilości zużytego roztworu NaOH (w cm³) od czasu.

1. Oblicz ilość (w mmol) wyjściowego racemicznego *N*-acetylofenyloalaninianu metylu

Aby osiągnąć właściwą temperaturę w odpowiednim czasie i nie stracić go za dużo, zacznij ogrzewanie łaźni piaskowej zaraz na początku doświadczenia. Kontroluj temperaturę piasku regularnie i ostrożnie za pomocą termometru.

Po zakończeniu procesu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 80°C przez minimum 30 minut, uzyskany klarowny roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i przenosi do małej kolby Erlenmeyera, przepłukując dodatkowo kolbę reakcyjną niewielką ilością wody. Roztwór zakwasza się przez dodawanie kroplami kwasu solnego (4 mol dm⁻³) do pH < 3 przy ciągłym mieszaniu magnetycznym. Do uzyskanej białej zawiesiny dodaje się nieco wody aby poprawić efektywność mieszania.

Biały osad sączy się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa dużą ilością wody (na sączku) a następnie przemywa dwukrotnie za pomocą małej ilości eteru diizopropylowego w celu usunięcia możliwie największej ilości wody pozostałej w osadzie. Pochodną mocznika **B** należy suszyć na sączku pod zmniejszonym ciśnieniem przez minimum 3 minuty celem możliwie jak najlepszego usunięcia rozpuszczalnika.

Niewielką ilość pochodnej mocznika **B** należy pozostawić jako wzorzec do TLC.

ETAP 2

Pochodną mocznika **B** przenosi się teraz do kolby okrągłodennej z długą szyją i dodaje kwasu solnego (4 mol dm⁻³, 3 cm³). Wprowadza się magnetyczny element rotujący i przy ciągłym intensywnym mieszaniu zawiesiny w kolbie, ogrzewa się ją w 80°C na łaźni piaskowej. Otrzymuje się klarowny roztwór. Po 30 minutach trwania reakcji, mieszaninę

reakcyjną, która może już zawierać trochę osadu, chłodzi się do temperatury pokojowej. Uzyskany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa dokładnie wodą i na koniec przemywa się produkt dwukrotnie niewielką ilością eteru diizopropylowego. Produkt suszy się na sączku pod próżnią przez minimum 3 minuty. Osad umieszcza się na bibule i suszy na powietrzu przez minimum 30 minut.

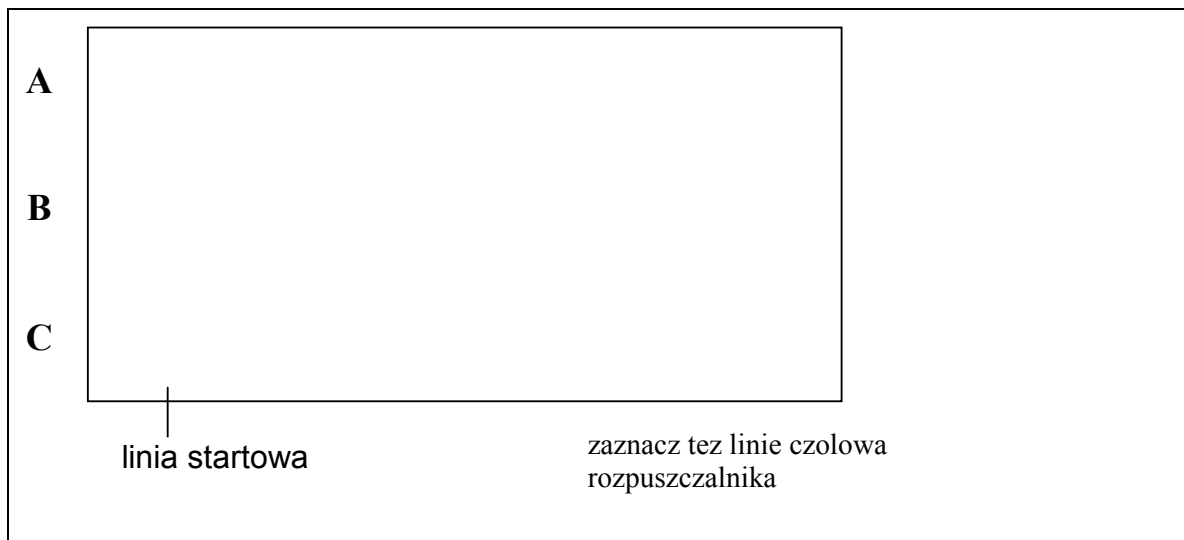
Końcowy produkt **C**, jego prekursor **B** i substrat **A** (patrz wyżej) poddaje się analizie metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). W tym celu drobne ilości każdego związku rozpuszcza się w niewielkiej ilości czystego acetonu. Niewielkie próbki sporządzonych roztworów nanosi się na płytkę TLC za pomocą kapilary. Analizę przeprowadza się podwójnie (na dwu płytkach) umieszczając je jednocześnie w komorze z eluentem. Płytki TLC rozwija się za pomocą eluenta będącego 2% roztworem kwasu mrówkowego w octanie etylu. Po rozwinięciu płytek ogląda się je pod lampą UV. Linia startowa, linia czołowa rozpuszczalnika i plamki zaobserwowane pod lampą UV wyraźnie zaznacza się na płytce ołówkiem. Otrzymany rysunek należy skopiować do odpowiedniego pola w arkuszu odpowiedzi. Należy określić wartości R_f . Na koniec, dwie płytki TLC zawierające najlepsze wyniki analizy owija się parafilmem i umieszcza w plastikowej torebce z zamknięciem.

Produkt finalny **C** umieszcza się następnie w małej buteleczce (fiolce), której tara (zmierzona wcześniej) umieszczona jest na nalepce. Zważ fiolkę z osadem i oblicz wydajność produktu **C**.

Komisja egzaminacyjna będzie sprawdzać czystość otrzymanej przez Ciebie benzylohydantoiny poprzez automatyczny pomiar temperatury topnienia.

W odpowiedzi należy podać:

1. Masę Twojego substratu **A** (patrz na etykietkę na fiolce)
2. Masę pustej buteleczki (fiolki) przeznaczonej na produkt (patrz etykieta na fiolce z napisem: YOUR PRODUCT)
3. Masę fiolki z Twoim produktem **C**:
4. Uzyskana ilość benzylohydantoiny **C**
5. Wydajność procesu syntezy benzylohydantoiny **C**
6. Wartość R_f pochodnej mocznika **B**
7. Wartość R_f benzylohydantoiny **C**
8. Skopiuj rysunek na płytce TLC do poniższego pola:



9 Wnioski z analizy TLC:

Związek **B**:

- jest czysty
- zawiera pewną ilość **A**
- zawiera kilka zanieczyszczeń

Związek C:

- jest czysty
- zawiera pewną ilość **B**
- zawiera pewną ilość **A i B**
- zawiera kilka zanieczyszczeń

10 Opisz wygląd benzylohydantoiny **C**, zaznaczając kwadraty odpowiednie dla Twojego produktu.

- biały kolor
- żółtawy kolor
- kleisty
- krystaliczny
- proszek

11 Temperatura topnienia benzylohydantoiny **C** zostanie zbadana później przez komisję egzaminacyjną - °C

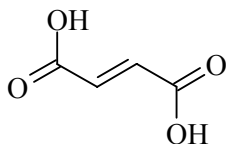
Umieść zapakowaną płytkę TLC (patrz przepis) w kopercie z imieniem, nazwiskiem i kodem zawodnika.

Zadanie laboratoryjne 3

Oznaczanie żelaza w pigułkach żelaza

Wstęp

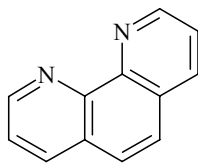
Żelazo jest zasadniczym składnikiem hemoglobiny, przenoszącej tlen we krwi do wszystkich części ciała. Odgrywa ono także istotną rolę w wielu procesach metabolicznych. Niedobór żelaza może wywołać anemię wynikającą z niskiego poziomu hemoglobiny we krwi. Niedobór żelaza jest też najbardziej rozpowszechnionym na świecie rodzajem niedoboru składnika mineralnego w żywności. Jednym ze sposobów złagodzenia niedostatecznej ilości żelaza jest leczenie za pomocą pastylek zawierających żelazo. Aktywnym składnikiem takich pastylek, które będą przedmiotem badań, jest żelazo(II) w postaci fumaranu żelaza(II). Poza tym organicznym związkiem żelaza(II) pastylka zawiera także inne związki, takie jak substancje wiążące. Struktura kwasu fumarowego przedstawia się następująco:



Kwas fumarowy

Żelazo(II) i 1,10-fenantrolina tworzą pomarańczowo-czerwony kompleks $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$. Absorbancja tego kompleksu, wyznaczona przy 510 nm w roztworze buforowym (pH=8) jest miarą zawartości żelaza w pastylce. Ze względu na to, że 1,10-fenantrolina wiąże się tylko z żelazem(II), a żelazo(II) łatwo utlenia się do żelaza(III), dodaje się do próbki chlorowodoru hydroksyloaminy, aby zredukować całą ilość żelaza(III) do żelaza(II). Uproszczony schemat reakcji przedstawia się następująco:





1,10-fenantrolina

Przepis

Masę pastylki z żelazem należy wyznaczyć za pomocą wagi, z dokładnością do 1 mg. Następnie pastylkę należy dokładnie sproszkować w moździerzu i przenieść ilościowo do zlewki 100 cm³ z pomocą małej ilości wody destylowanej. Następnie należy dodać kwas chlorowodorowy (5 cm³, 4 mol dm⁻³). Zawartość zlewki należy ogrzać na płytce grzejnej do ok. 60°C. Roztwór przybiera kolor żółty.

Należy wtedy umieścić zlewkę w łaźni ultradźwiękowej na przynajmniej 5 minut. Zlewka utrzymywana jest w odpowiednim położeniu w łaźni za pomocą styropianu. Zawiesinę należy odfiltrować pod zmniejszonym ciśnieniem używając lejka Hirscha zawierającego niewielką warstwę wilgotnego proszku filtracyjnego ubitego na filtrze. Ten pomocniczy proszek filtracyjny należy przemyć dużą ilością wody destylowanej. Przesącz należy uważnie przenieść do kolby miarowej (250 cm³) i dopełnić ją do kreski wodą destylowaną, regularnie mieszając jej zawartość. Próbkę 10 cm³ tego roztworu należy odpipetować do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Znowu należy dopełnić roztwór do kreski za pomocą wody destylowanej, mieszając zawartość kolby.

Z tego roztworu odpipetuj porcję 10 cm^3 i przenieś do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 . Następnie dodaj roztwór 1,10-fenantroliny (10 cm^3) i chlorowodoru hydroksyloaminy (1 cm^3). Na koniec dopełnij kolbkę do kreski za pomocą roztworu buforowego (pH 8).

Za pomocą spektrofotometru zmierz absorbancję tego roztworu przy 510 nm , względem wody jako wzorca, używając kuwet o grubości $1,000 \text{ cm}$.

Oblicz ilość żelaza w pastylce na podstawie znanego molowego współczynnika absorpcji (współczynnika ekstynkcji) kompleksu żelaza(II) z fenantroliną przy 510 nm : $\epsilon = 11100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Ważne

Dla wyeliminowania odchyleń w absorbancji wynikających zwykle z charakterystyki konkretnego, używanego spektrofotometru, na spektrofotometrze naniesiony jest współczynnik korekcji, przeznaczony do wykorzystania w Twojej pracy. Obserwowana absorbancja musi być pomnożona przez ten współczynnik dla otrzymania prawidłowej wartości absorbancji roztworu kompleksu żelaza.

1. Podaj masę pigułki z żelazem (w mg)
- 2a. Odczytaj współczynnik korekcji spektrofotometru
- 2b. Odczytaj absorbancję roztworu i podaj jej skorygowaną wartość
3. Oblicz stężenie kompleksu żelaza(II) z fenantroliną w kuwecie: (w mmol dm^{-3})
4. Oblicz całkowitą zawartość żelaza(II) w pastylce (w mg)
5. Oblicz zawartość żelaza w pigułce w procentach wagowych:

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Rozwiązanie zadania I-1

$$\text{I-1-1. } \Delta G^0_1 = -RT \ln K_1 \qquad \Delta G^0_2 = -RT \ln K_2$$

$$\Delta G^0_2 - \Delta G^0_1 = RT \ln(K_1/K_2) = (2477 \text{ J mol}^{-1}) \times \ln(10^4) = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{I-1-2. Hb typu 1: } (0,98 - 0,18) \times 4 = 3,2 \text{ mol}$$

$$\text{Hb typu 2: } (1,00 - 0,60) \times 4 = 1,6 \text{ mol}$$

$$\text{Hb typu 3: } (0,73 - 0,01) \times 4 = 2,9 \text{ mol}$$

I-1-3. Odpowiedź b)

$$\text{I-1-4. } 4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \times 0,4 \times 340 \text{ kg m}^{-3} \times (3,2 \text{ mol O}_2/\text{mol Hb})/64 \text{ kg mol}^{-1} = 2,72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$$

$$\text{I-1-5. } 2,72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \times 400 \text{ kJ mol}^{-1} = 1088 \text{ W}$$

Rozwiązanie zadania I-2

I-2-1. Stopnie utlenienia azotu: -3 (NH₃), +3 (NO₂⁻), +5 (NO₃⁻)

I-2-2. Odpowiedź c)

$$\text{I-2-3. } I_s = 0,05 I_0; \quad A = \log \frac{I_0}{I + I_s}$$

$$I = 0,95 I_0 \times 10^{-(6000 \times 0,0001 \times 1)} = 0,95 I_0 \times 10^{-0,6}$$

$$A = \log \frac{I_0}{0,95 I_0 \times 10^{-0,6} + 0,05 I_0} = \log \frac{I_0}{0,29 I_0} = 0,54$$

I-2-4. Obliczenie nachylenia (*m*) prostej:

$$m = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0,325 - 0,164}{1,830 - 0,915} = 0,176$$

Do obliczeń wzięte zostały wartości absorpcji skorygowane na absorpcję ślepej próby.

Obliczenie wyrazu wolnego (b) prostiej:

Dla stężenia $c = 1,830$ ppm skorygowana absorpcja wynosi 0,325. Nachylenie prostej wynosi 0,176, a zatem:

$$0,325 = 0,176 \times 1,830 + b$$

$$\text{czyli } b = 0,325 - 0,322 = 0,003$$

I-2-5. Średnia absorpcja w kuwecie o grubości 2,000 cm wynosi 0,558

Średnia absorpcja w kuwecie o grubości 1,000 cm wynosi 0,279

Skorygowana średnia absorpcja w kuwecie o grubości 1 cm wynosi 0,276.

Podstawiając odpowiednie wartości do równania:

$$\text{skorygowana absorpcja} = 0,1769c + 0,0015$$

otrzymujemy szukane stężenie c :

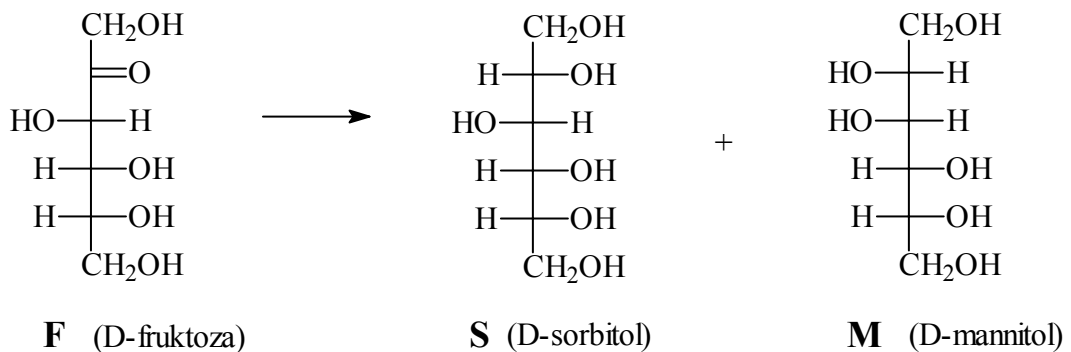
$$c = (0,276 - 0,0015)/0,1769 = 1,55 \text{ ppm} = 1,55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Rozwiązanie zadania II-1

II-1-1 Prawidłowa jest odpowiedź B.

II-1-2 Prawidłowa jest odpowiedź B. Odpowiedź C była punktowana mniejszą liczbą punktów.

II-1-3



II-1-4 1,00 mol inuliny tworzy w wyniku hydrolizy 10 moli D-fruktozy i 1 mol D-glukozy. W wyniku redukcji 10 moli fruktozy powstanie (z uwagi na podaną w treści zadania stereoselektywność): 7 moli D-mannitolu i 3 mole D-sorbitolu, zaś w wyniku redukcji 1 mola D-glukozy powstanie 1 mol D-sorbitolu.

Zatem ostatecznie w wyniku rozpatrywanej sekwencji reakcji otrzymamy:

7 moli D-mannitolu (**M**) i 4 mole D-sorbitolu (**S**)

II-1-5 W wyniku hydrolizy zużywa się 10 moli, czyli 180g = 0,18kg wody, czyli pozostaje $2 - 0,18 = 1,82$ kg wody

W roztworze pozostanie zatem: $1,82 \cdot 0,4 = 0,728$ mol **M**

Wytrąceniu ulegnie: $7 - 0,728 = 6,272$ mol **M**

Rozwiązanie zadania II-2

$$\text{II-2-1 } n[\text{CO}, \beta] = (3/2) \cdot n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 \cdot n[\text{CO}, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\text{II-2-2 } n[\text{CO}, \gamma] = n[\text{CO}, \beta] - n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1500 - 1000 = 500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = n[\text{H}_2, \beta] - 2 \cdot n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 4500 - 2 \cdot 1000 = 2500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\text{II-2-3 } n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\text{II-2-4 } n_{\text{całk.}} = 1000 + 500 + 2500 = 4000 \text{ mol s}^{-1}$$

$$p[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 10 \text{ MPa} \cdot 1000 / 4000 = 2,5 \text{ MPa}$$

$$p[\text{CO}, \gamma] = 10 \text{ MPa} \cdot 500 / 4000 = 1,25 \text{ MPa}$$

$$p[\text{H}_2, \gamma] = 10 \text{ MPa} \cdot 2500 / 4000 = 6,25 \text{ MPa}$$

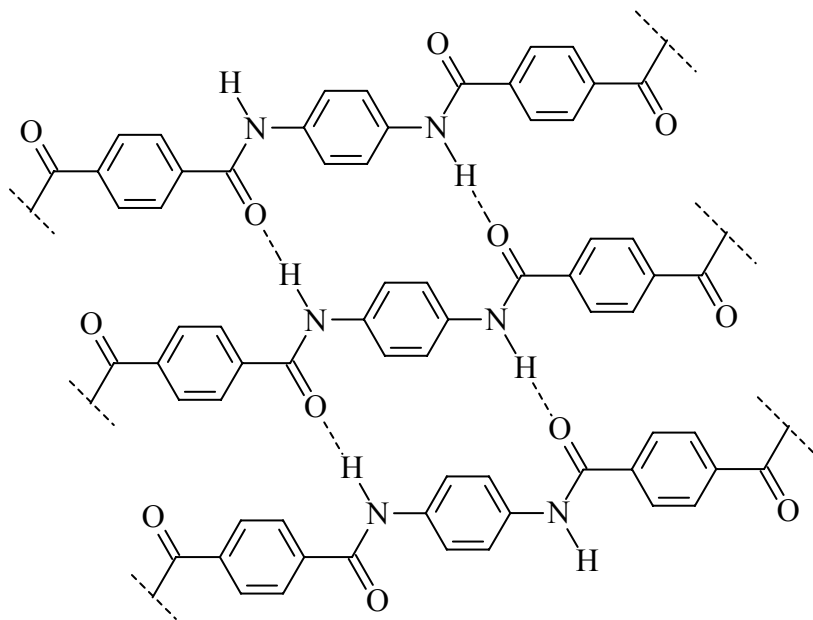
$$\text{II-2-5 } K_p = (2,5 \cdot 0,1^2) / ((1,25 \cdot 6,25^2)) = 5,12 \cdot 10^{-4}$$

Z wykresu, dla $K_p = 5,12 \cdot 10^{-4}$. otrzymujemy:

$$T \approx 630 \text{ K}$$

Rozwiązanie zadania II-3

II-3-1



II-3-2

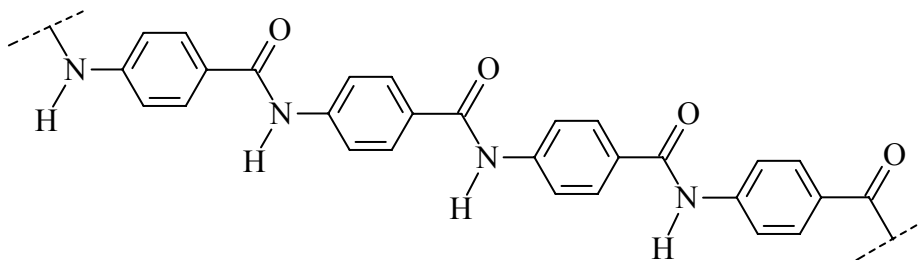
$$\bar{P}_n = \frac{U_0}{N} \quad p = \frac{U_0 - N_t}{U_0} \Rightarrow p = 1 - \frac{N_t}{U_0} \Rightarrow \frac{N_t}{U_0} = 1 - p \quad \text{zatem} \quad \bar{P}_n = \frac{1}{1 - p}$$

$$500 = \frac{1}{1 - p}$$

Stąd po podstawieniu otrzymujemy: $p = 499/500 = 0,998$

II-3-3 Prawidłowe są reakcje: 2-ga i 3-cia

II-3-4 (a)



(b) $K = 576$

$$K = \frac{[\text{polimer}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{monomer}]^2} = \frac{pU_0 \times pU_0}{(1-p)^2 U_0^2} = \frac{p^2}{(1-p)^2} = 576$$

Stąd: $p = 0,96$

Zatem:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p} = \frac{1}{1 - 0,96} = 25$$

Rozwiązanie zadania III-1

III-1-1 (a) Istnieją 2 stereoizomery związku **A** (jeden asymetryczny atom węgla)

(b) Istnieją 4 stereoizomery związku **B** (jeden asymetryczny atom węgla i jedno chiralne centrum fosforowe)

III-1-2 $H_c = 1$

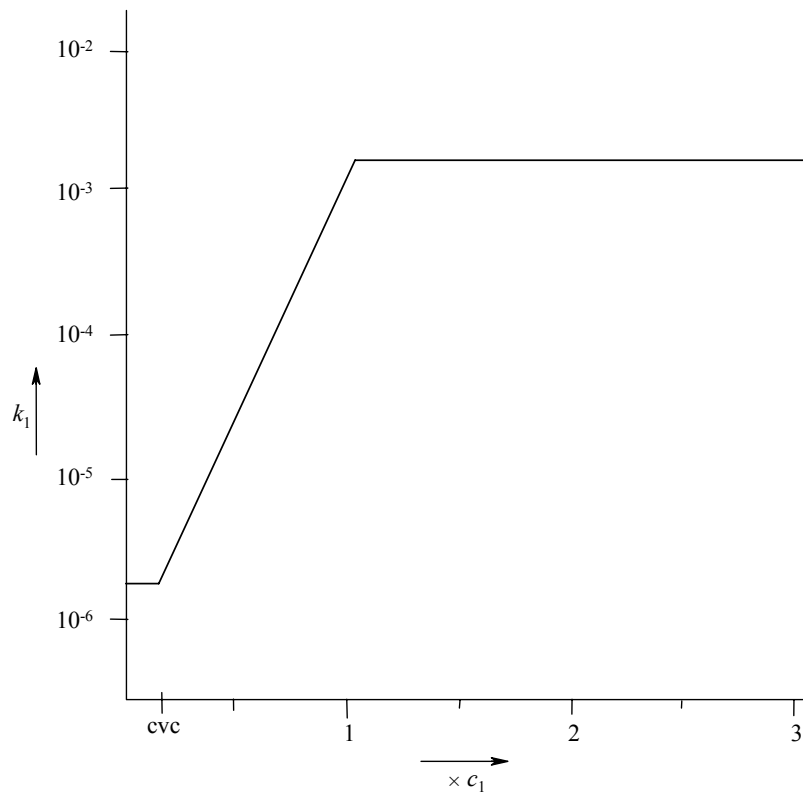
III-1-3

$$a_0(\text{min}) = \frac{V}{l_c} = \frac{(27,4 + 26,99n) \times 10^{-3}}{0,154 + 0,1265n} \text{ nm}^2$$

Dla dużych n (należy przejść do granicy przy $n \rightarrow \infty$) otrzymujemy

$$a_0(\text{min}) = \frac{26,99 \times 10^{-3}}{0,1265} = 0,213 \text{ nm}^2$$

III-1-4

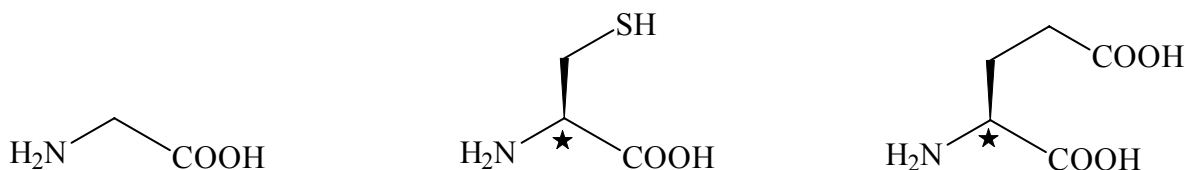


III-1-5 Prawidłowa jest odpowiedź b

Rozwiązanie zadania III-2

III-2-1 (a) 3 (ozn. GSH jest tripeptydem)

(b)



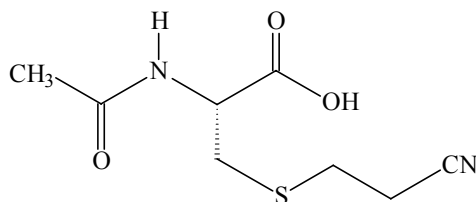
III-2-2

(a)

Sygnal	1	2	3	4/5	6	7
Protony	OH	NH	CH	CH ₂	CH ₂	CH ₃

(b) 3 atomy węgla nie są związane z protonami

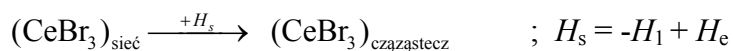
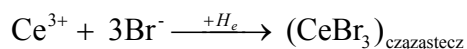
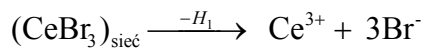
(c) Struktura związku A jest następująca:



III-2-3 Prawidłowa jest odpowiedź 3

Rozwiązanie zadania IV-1

IV-I-1.



IV-I-2.

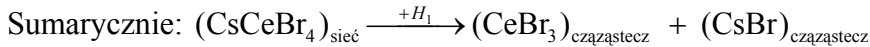
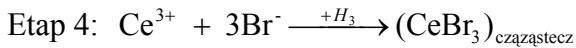
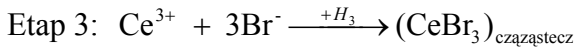
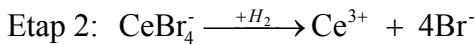
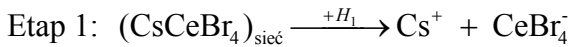
$$H_1 = -\frac{139 \times 3 \times 1 \times 2,985}{0,297} \times \frac{10}{11} = -3810 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_e = -3 \times \frac{139 \times 3 \times 1}{0,297} \times \frac{10}{11} + 3 \times \frac{139 \times 1 \times 1}{0,297\sqrt{3}} \times \frac{10}{11} = -3829 \text{ kJ mol}^{-1} + 737 \text{ kJ mol}^{-1} = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(uwaga: ściśle rzecz ujmując, w drugim członie powyższego równania można pominąć iloraz 10/11, ale wymagałoby to od zawodników na tyle zaawansowanej wiedzy, że obie postacie równania oceniano jako poprawne).

$$H_s = 3810 - 3092 = 718 \text{ kJ mol}^{-1}$$

IV-I-3.



IV-I-4.

Etap 1: energia sieciowa CsCeBr_4 (z przeciwnym znakiem):

$$H_1 = +\frac{139 \times 1 \times 1 \times 1,75}{0,617} \times \frac{10}{11} = +358 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etap 2: dla CeBr_4^- w fazie gazowej:

$$H_2 = 4 \times \frac{3 \times 1 \times 139}{0,297} \times \frac{10}{11} - 6 \times \frac{1 \times 1 \times 139}{0,297 \times \frac{2}{3} \sqrt{6}} \times \frac{10}{11} = 5106 - 1563 = +3543 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etap 3: elektrostatyczna energia CeBr_3 w fazie gazowej (p. IV-I-2):

$$H_3 = -3 \times \frac{3 \times 1 \times 139}{0,297} \times \frac{10}{11} + 3 \times \frac{1 \times 1 \times 139}{0,297 \times \sqrt{3}} \times \frac{10}{11} = -3829 + 737 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etap 4: elektrostatyczna energia CsBr w fazie gazowej:

$$H_{41} = -\frac{139 \times 1 \times 1}{0,363} \times \frac{10}{11} = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sumarycznie: $H_{\text{całk}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = +358 + 3543 - 3092 - 348 = +461 \text{ kJ mol}^{-1}$.

IV-I-5. Odpowiedź (c).

Rozwiązanie zadania IV-2

IV-2-1. Widmo (4)

IV-2-2. Objętość pręta wynosi $\pi r^2 l = \pi \times 0,575^2 \times 15,2 = 15,79 \text{ cm}^3$.

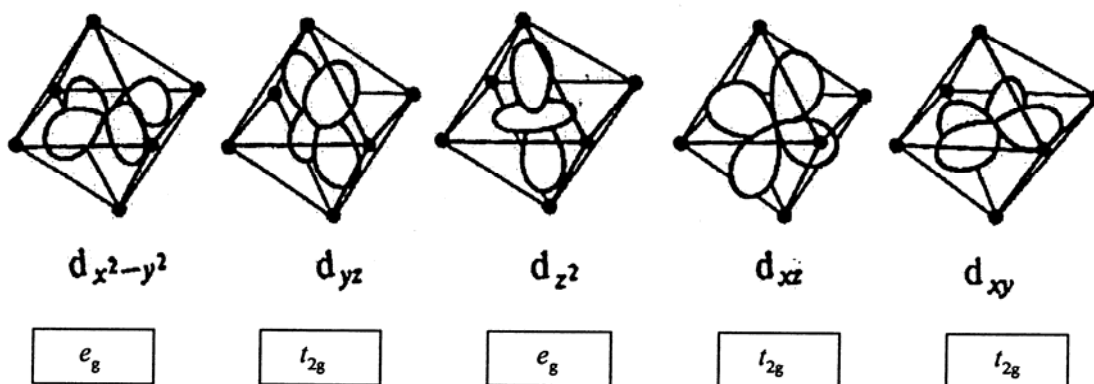
Całkowita masa pręta wynosi $15,79 \times 4,05 = 63,94 \text{ g}$.

Ilość chromu stanowi $0,05 \% \times 63,94 = 0,0319 \text{ g}$.

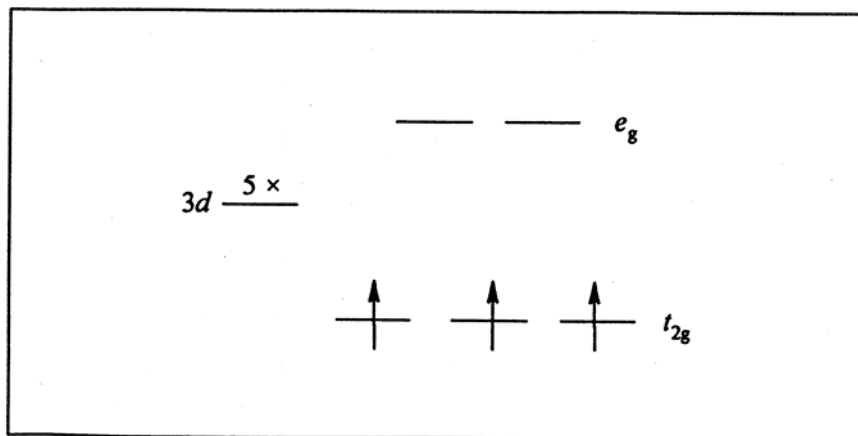
Taka masa chromu odpowiada $(0,0319 \times 10^{-3} \text{ kg}) / (52 \times 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 3,68 \times 10^{20}$ jonów

Cr^{3+} .

IV-2-3.



IV-2-4.

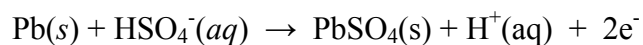


IV-2-5. Odpowiedź (a)

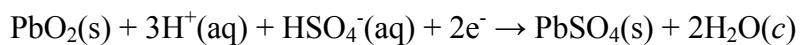
Rozwiązanie zadania IV-3

IV-3-1.

Reakcja na elektrodzie ujemnej:

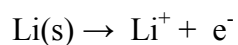


Reakcja na elektrodzie dodatniej:

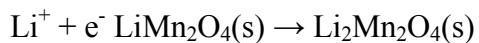


IV-3-2.

Reakcja na elektrodzie ujemnej:



Reakcja na elektrodzie dodatniej:



IV-3-3. Liczby koordynacyjne - jonów litu: 4, jonów manganu: 6.

IV-3-4. (a) Obliczenie dodatkowej masy samochodu z akumulatorem ołowiowym:

- odległość do pokonania przez samochód z silnikiem benzynowym = 500 km, na co potrzeba 50 kWh energii
- masa baku z paliwem: $10 \text{ kg} + 50 \times (3,4/4,5) = 47,8 \text{ kg}$
- masa akumulatora ołowiowego: $50000/45 = 1111 \text{ kg}$
- dodatkowa masa samochodu z akumulatorem Pb = $1111,0 - 47,8 = 1063,2 \text{ kg}$

(b) Obliczenie dodatkowej masy samochodu z akumulatorem litowym:

- masa akumulatora litowego: $1/3$ masy akumulatora Pb = $1111 \text{ kg}/3 = 370 \text{ kg}$
- dodatkowa masa samochodu z akumulatorem Li = $370,0 - 47,8 = 322,2 \text{ kg}$

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 1

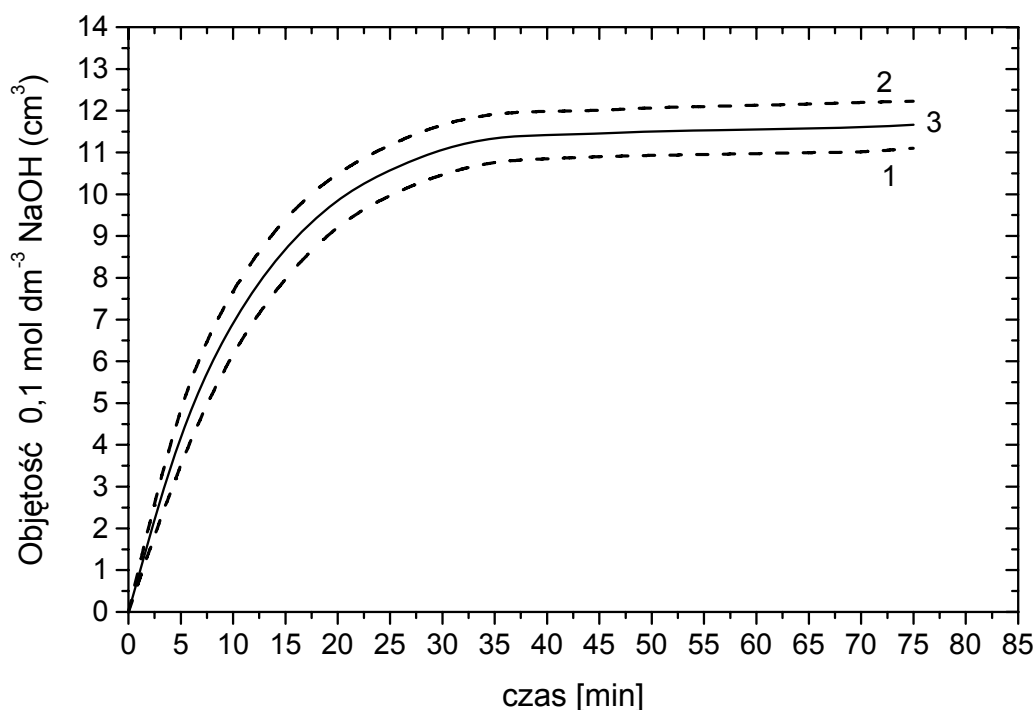
1. Odważka 500,0 mg racemicznego N-acetylofenyloalaninianu metylu odpowiada 2,26 mmola tej substancji.
2. Przykładowe odczyty całkowitej objętości zużytego NaOH:

Czas (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
V_{NaOH} (cm^3)	4,50	7,05	8,75	9,90	10,6	11,1	11,3	11,4	11,4	11,5	11,5	11,5	11,6	11,6	11,6
					0	0	5	0	5	0	0	5	0	0	5

Prawidłowy przebieg eksperymentu weryfikowany (punktowany) był m. in. na podstawie następującego zestawu wyników: ilość zużytego NaOH powinna zawierać się w

przedziale a) $3,8 - 5,0 \text{ cm}^3$ po 5 minutach; b) $6,25 - 7,75 \text{ cm}^3$ po 10 minutach, c) $9,25 - 10,50 \text{ cm}^3$ po 20 minutach. W czasie od 40 do 70 minut reakcja praktycznie ulega zakończeniu i objętość dodawanego wtedy NaOH powinna zawierać się w granicach $0,1 - 0,5 \text{ cm}^3$. Końcowa objętość NaOH (dla $t = 75 \text{ min}$) powinna wynosić $11,0 - 12,2 \text{ cm}^3$.

3. Zgodnie z informacjami z pkt. 2. za prawidłowy uznawany był wykres mieszczący się między krzywymi 1 i 2 na zamieszczonym niżej rysunku i odpowiadający im kształtem. Krzywa 3 odpowiada danym z tabeli w p. 2.



Rysunek 7

4. Ilość dodanego NaOH (mmol) = objętość NaOH po 75 minutach $\times 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} = 1,165 \text{ mmol}$.

5. Stopień hydrolizy = (eksperymentalna liczba moli NaOH)/(obliczona liczba moli A)×100 %. Prawidłowy wynik to 50% (ponieważ tylko izomer S związku A ulega hydrolizie), dopuszczalne jest niewielkie odchylenie wynikające z błędu eksperymentalnego (np. stopień hydrolizy wynosi 51,55 % na podstawie danych z tabeli).
6. Prawidłowa (i zgodna z wynikami eksperymentalnymi) jest odpowiedź (c).

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 2

Przykładowa odpowiedź:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Masa substratu A : | 500 mg |
| 2. Masa pustej buteleczki przeznaczonej na produkt: | 6345 mg |
| Masa fiolki z produktem C : | 6687,4 mg |
| Uzyskana ilość benzylohydantoiny C : | 342,4 mg |

Wydajność procesu syntezy benzylohydantoiny **C**:

Teoretyczna masa produktu: $(500 \cdot 190,2) / 165,19 = 575,7$ mg

Stąd wydajność: $w = (342,4 / 575,7) \cdot 100\% = 59,5\%$

3. Wartość R_f pochodnej mocznika **B**: Odległość plamki od linii startu: $b = 5,25$ cm
(patrz rysunek 8); $r = 9,8$ cm

$$R_f = b / r = 5,25 \text{ cm} / 9,8 \text{ cm} = 0,535 \quad (\text{maksymalna liczba punktów})$$

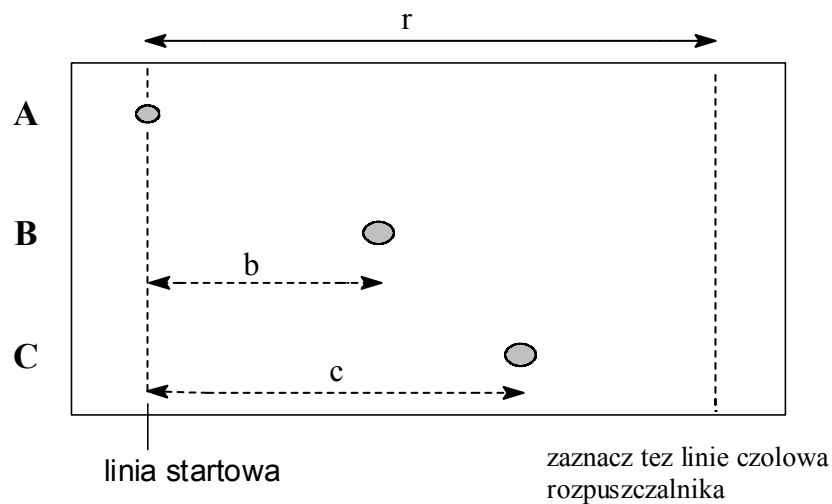
za wynik z przedziału: 0,50 – 0,55)

4. Wartość R_f benzylohydantoiny **C**: Odległość plamki od linii startu: $c = 7,35$ cm

$$R_f = c / r = 7,35 \text{ cm} / 9,8 \text{ cm} = 0,75 \quad (\text{maksymalna liczba punktów})$$

za wynik z przedziału: 0,70 – 0,75)

5. Skopiowany rysunek na płytce TLC



Rysunek 8

6. Wnioski z analizy TLC:

Związek **B**: Prawdłowa jest odpowiedź pierwsza

Związek **C**: Prawdłowa jest odpowiedź pierwsza

7. Wygląd benzylohydantoiny **C**: prawidłowa jest odpowiedź pierwsza i czwarta lub pierwsza i piąta

Produkt uzyskany przez zawodnika był dodatkowo ważony przez organizatorów celem sprawdzenia poprawności ważenia oraz stopnia wysuszenia preparatu. Jeżeli błąd bezwzględny ważenia mieścił się w przedziale: (-5mg, +10mg) zawodnik otrzymywał maksymalną liczbę punktów.

Maksymalna liczba punktów przyznawana była za wydajność w przedziale: (65% , 80%). Za wydajność mniejszą niż 25% zawodnik otrzymywał 0 punktów

Temperatura topnienia związku wynosi: 181 °C. Za wynik z przedziału: (176 °C, 185°C) zawodnik otrzymywał maksymalną liczbę punktów.

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 3

Za w pełni prawidłową uznawano zawartość żelaza w zakresie 15 – 25 %. Wartości poniżej 10 % i powyżej 30 % nie były punktowane.

Przykładowe wyniki:

1. masa pigułki = 331,6 mg

2a. współczynnik korekcji spektrofotometru = 0,95

2b. zmierzona absorbancja = 0,562; skorygowana absorbancja = 0,534

3. Obliczenie stężenia kompleksu żelaza(II) z fenantroliną w kuwecie:

$$c = A/(lc) = 0,534 / (11100 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}) = 4,81 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}.$$

4. Obliczenie całkowitej zawartości żelaza(II) w pastylce:

$$n = 4,81 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \times 10 \times 10 \times 0,25 \text{ dm}^3 \times 55,847 \text{ g mol}^{-1} = 6,72 \text{ mg}$$

5. Obliczenie procentowej zawartości żelaza(II) w pastylce:

$$\% \text{ Fe} = (6,72/331,6) \times 100 = 20,3 \%$$