

ZADANIA TEORETYCZNE

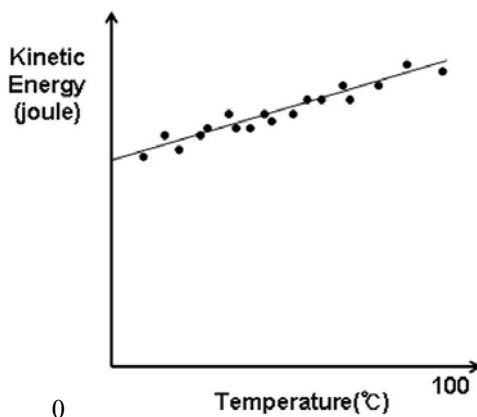
Zadanie 1. Liczba Avogadra

Kuliste kropelki wody są rozproszone w gazowym argonie. W temp. 27°C każda kropelka ma średnicę 1,0 mikrometra i ulega zderzeniom z argonem. Załóż, że nie zachodzą zderzenia między kropelkami. Średnią prędkość kwadratową tych kropelek wyznaczono jako równą 0,50 cm/s w 27°C . Gęstość kropelki wody wynosi $1,0\text{ g/cm}^3$.

1-1. Oblicz średnią energię kinetyczną ($mv^2/2$) tej kropelki w 27°C . Objętość kuli dana jest wzorem $(4/3)\pi r^3$, gdzie r jest promieniem.

Jeśli temperatura ulega zmianie, wielkość kropelki i jej prędkość również się zmieniają. Okazało się, że średnia energia kinetyczna kropelki między 0°C i 100°C jest liniową funkcją temperatury.

Załącz, że zależność ta pozostaje liniowa poniżej temperatury 0°C .



W stanie równowagi termicznej średnia energia kinetyczna jest taka sama, niezależnie od mas cząstek (zasada ekwipartycji energii).

Ciepło właściwe gazowego argonu (masa atomowa = 40), w stałej objętości, wynosi $0,31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1-2. Oblicz liczbę Avogadra, nie wykorzystując równania stanu gazu doskonałego, stałej gazowej, ani stałej Boltzmanna.

Zadanie 2. Wykrywanie wodoru

Wodór jest pierwiastkiem dominującym we Wszechświecie. Życie we Wszechświecie jest ostatecznie oparte na wodorze.

2-1. We Wszechświecie znajduje się około 10^{23} gwiazd. Załóż, że są one podobne do naszego Słońca (promień 700000 km; gęstość $1,4 \text{ g/cm}^3$, $\frac{3}{4}$ wodoru i $\frac{1}{4}$ helu – udział masowy). Oszacuj liczbę gwiazdnych protonów we Wszechświecie, z dokładnością do jednej cyfry znaczącej.

W latach 20-tych XX wieku Cecilia Payne, analizując widma światła wysyłanego przez gwiazdy, odkryła, że wodór jest głównym składnikiem większości gwiazd.

2-2. Energia elektronowa w atomie wodoru opisana jest zależnością $-C/n^2$, względem zera energii odpowiadającego nieskończenie dużemu oddaleniu między elektronem i protonem (n jest główną liczbą kwantową, a C jest stałą). Dla obserwacji przejścia $n=2 \rightarrow n=3$ (656,3 nm w serii Balmera), elektron w stanie podstawowym atomu wodoru

musi najpierw ulec wzbudzeniu do stanu o $n = 2$. Oblicz długość fali (w nm) linii absorpcyjnej w świetle gwiazd, odpowiadającej przejściu $n=1 \rightarrow n=2$.

2-3. Zgodnie z prawem Wiena, długość fali (λ) odpowiadająca maksymalnej intensywności światła emitowanego przez ciało doskonale czarne o temperaturze T , dana jest zależnością $\lambda T = 2,9 \times 10^{-3}$ m K. Oblicz temperaturę powierzchni gwiazdy, której promieniowanie jako ciała doskonale czarnego wykazuje maksymalne natężenie, odpowiadające wzbudzeniu wodoru $n = 1 \rightarrow n = 2$.

Stan podstawowy wodoru ulega rozszczepieniu na dwa nadsubtelne poziomy, z powodu oddziaływania między momentem magnetycznym protonu i momentem magnetycznym elektronu. W roku 1951 Purcell odkrył linię widmową o częstotliwości 1420 MHz, związaną z nadsubtelnym przejściem dla wodoru w przestrzeni międzygwiazdnej.

2-4. Wodór w przestrzeni międzygwiazdnej nie może ulegać elektronowemu wzbudzeniu przez światło gwiazd. Jednak, kosmiczne promieniowanie tła, równoważne temperaturze 2,7 K, może wywołać przejście nadsubtelne. Oblicz temperaturę ciała doskonale czarnego, dla którego maksymalne natężenie promieniowania odpowiada przejściu o częstotliwości 1420 MHz.

2-5. Wien wytworzył jony wodorowe przez wyładowania w gazowym wodorze pod bardzo niskim ciśnieniem i wyznaczył wartość e/m (ładunek/masa), która okazała się najwyższą wśród wartości dla różnych badanych gazów. W roku 1919, Rutherford bombardował azot za pomocą cząstek alfa i zaobserwował emisję dodatnio

naładowanej cząstki, która okazała się jonem wodorowym, zaobserwowanym przez Wiena. Rutherford nazwał tę cząstkę “protonem”. Wypełnij puste miejsce w równaniu reakcji:



Zadanie 3. Chemia międzygwiazdna

Uważa się, że wczesne etapy chemii międzygwiazdnej stanowiły wstęp do powstania życia na Ziemi. Cząsteczki mogą tworzyć się w przestrzeni na drodze heterogenicznych reakcji na powierzchni cząstek pyłu, nazywanych często międzygwiazdnymi ziarnami lodu (ang. *interstellar ice grains* (IIGs)). Wyobraź sobie reakcję między atomami H i C na powierzchni IIG, która prowadzi do powstania CH. Powstający produkt CH może albo ulegać desorpcji z powierzchni lub ulegać dalszej reakcji, poprzez powierzchniową migrację, z zaadsorbowanymi atomami H, tworząc CH₂, CH₃, itd.

W zależności od energetycznej charakterystyki “skoku” cząsteczki z jej zakotwiczonego miejsca, albo opuszcza ona powierzchnię na stałe (desorpcja), albo powraca ona w nowe położenie na powierzchni (migracja). Szybkości desorpcji i skoku migracyjnego spełniają równanie Arrheniusa, $k = A \exp(-E/RT)$, gdzie k jest stałą szybkości desorpcji lub skoku migracyjnego, A jest częstością skoków, a E jest energią aktywacji odpowiedniego procesu.

3-1. Desorpcja CH z powierzchni IIG opisana jest kinetyką pierwszego rzędu. Oblicz średni czas przebywania (ang. *residence time*) CH na powierzchni, w temperaturze 20 K. Załóż, że $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ oraz $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3-2. Oblicz najkrótszy czas, jaki zajęłoby jednej jednostce CH przesunięcie się z jej położenia początkowego na przeciwną stronę IIG, poprzez kolejne skoki migracyjne. Załóż, że energia aktywacji dla migracji (E_{mig}) wynosi 6 kJ mol^{-1} , natomiast IIG jest kulą

o promieniu $0,1 \mu\text{m}$. Każdy skok migracyjny w bocznym kierunku przesuwa cząsteczkę o $0,3 \text{ nm}$. Pokaż schemat obliczeń i wybierz odpowiedź z zestawionych poniżej możliwości (a)-(e).

(a) $t \leq 1 \text{ dzień}$ (b) $10 \text{ dni} \leq t \leq 10^2 \text{ lat}$ (c) $10^3 \text{ lat} \leq t \leq 10^6 \text{ lat}$

(d) $10^7 \text{ lat} \leq t \leq 10^{10} \text{ lat}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ lat}$

3-3. Rozważ reakcję CO i H₂ z wytworzeniem H₂CO. Energia aktywacji na katalizatorze metalicznym wynosi 20 kJ mol^{-1} , co odpowiada wytwarzaniu formaldehydu z szybkością 1 cząsteczki/s na miejsce aktywne, w temp. 300 K. Oszacuj szybkość tworzenia formaldehydu na jedno miejsce aktywne, jeśli reakcja zachodzi w 20 K.

3-4. Które sformułowania zawierają same prawdziwe stwierdzenia? Obwiedź kółkiem jedną odpowiedź.

(a) Większość form CH ulega desorpcji z powierzchni IIG przed spotkaniem z innymi reagentami na drodze migracji powierzchniowej.

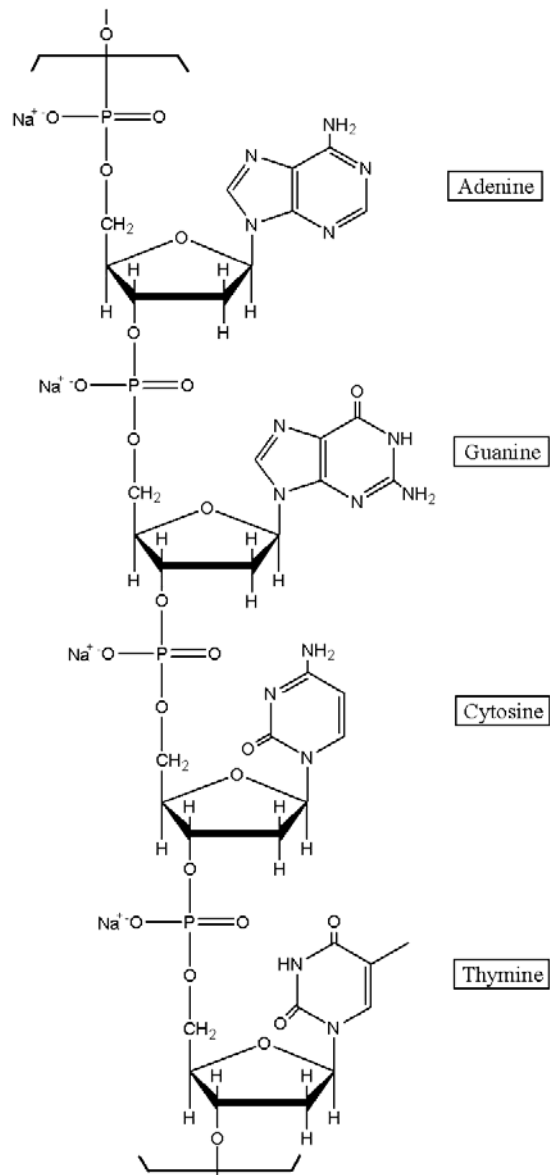
(b) IIGs może ułatwiać transformację prostych cząsteczek do bardziej złożonych w przestrzeni międzygwiazdnej.

(c) Aby reakcja na IIG (20 K) zaszła ze znaczną szybkością w trakcie czasu odpowiadającego wiekowi Wszechświata ($1 \times 10^{10} \text{ lat}$), bariera energetyczna dla reakcji musi być nieobecna lub zaniedbywana.

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

Zadanie 4. Chemia DNA

4-1. W 1944 roku Oswald Avery wyizolował materiał genetyczny i wykazał na podstawie analizy elementarnej, że jest on solą sodową kwasu deoksyrybonukleinowego. Fragment DNA o masie cząsteczkowej 1323,72 pokazany jest poniżej (rys.):



Zakładając równomolową zawartość tych czterech zasad w DNA, podaj liczbę atomów H przypadających na jeden atom P. Oblicz₂ z dokładnością do 3 cyfr znaczących,

teoretyczną zawartość wodoru (w procentach masowych), jakiej należałoby się spodziewać w wyniku analizy elementarnej DNA.

4-2. Chargaff wydzielił poszczególne zasady nukleinowe i oznaczył ich stężenia za pomocą pomiarów absorbancji UV. Na podstawie prawa Lamberta-Beera wyznaczył stężenia molowe i wykrył następujące stosunki molowe zawartości zasad w DNA:

adenina do guaniny = 1,43 tymina do cytozyny = 1,43

adenina do tyminy = 1,02 guanina do cytozyny = 1,02

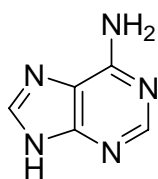
Odkrycie Chargaffa sugerowało, że zasady w DNA łączą się w pary. Watson i Crick wspomnieli w swoim epokowym artykule w *Nature* w 1953 roku: "Nie uszło naszej uwagi, że zaproponowane przez nas specyficzne parowanie się zasad natychmiast narzuca możliwy mechanizm kopiowania materiału genetycznego."

Narysuj wzory strukturalne specyficznych par zasad wykrytych w DNA. Wskaż wiązania wodorowe. Nie rysuj szkieletu cukrowo-fosforanowego.

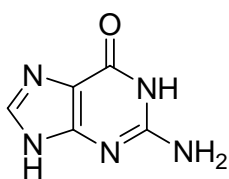
4-3. Mutacja może nastąpić wskutek parowania się zasad w inny sposób niż pokazałeś.

Narysuj wzory strukturalne dowolnie wybranych trzech przykładów inaczej sparowanych zasad.

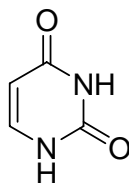
4-4. W warunkach laboratoryjnych wykazano możliwość tworzenia się zasad purynowych i pirymidynowych w prebiotycznej atmosferze Ziemi z HCN, NH₃, i H₂O. Podaj minimalną liczbę cząsteczek HCN i H₂O potrzebną do powstania następujących związków:



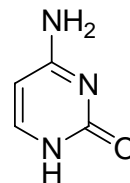
adenine



guanine



Uracil



cytosine

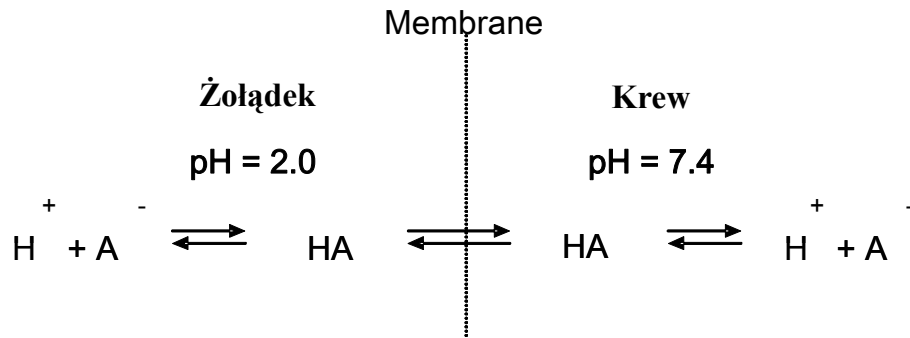
Zadanie 5. Chemia kwasów i zasad

5-1. Oblicz $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HSO_4^-]$ i $[SO_4^{2-}]$ w $1,0 \times 10^{-7}$ mol dm⁻³ roztworze kwasu siarkowego ($K_w = 1,0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$ w 25°C). W swoich obliczeniach możesz wykorzystać równania bilansu masy i bilansu ładunku. Odpowiedź podaj z dokładnością do 2 cyfr znaczących.

5-2. Oblicz objętość 0,80 mol dm⁻³ roztworu NaOH, którą należy dodać do 250 cm³ wodnego roztworu zawierającego 3,48 cm³ stężonego roztworu kwasu fosforowego, aby sporządzić bufor o pH = 7,4. Odpowiedź podaj z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

(H₃PO₄(aq): czystość = 85 % mas., gęstość = 1,69 g/cm³, m. cz. = 98,00) ($pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,20$, $pK_3 = 12,44$).

5-3. Skuteczność leku w znacznym stopniu zależy od jego zdolności do absorpcji przez układ krwionośny. Istotną rolę w absorpcji leków pełni chemia kwasów i zasad.



Założ, że forma jonowa (A^-) słabo kwaśnego leku nie penetruje membrany, podczas gdy forma obojętna elektrycznie (HA) swobodnie przez membranę przechodzi. Założ także, że ustala się równowaga, polegająca na wyrównaniu stężeń HA po obu stronach membrany. Oblicz stosunek całkowitego stężenia ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$) aspiryny (kwasu acetylosalicylowego, $\text{p}K = 3,52$) we krwi do jej całkowitego stężenia w żołądku.

Zadanie 6. Elektrochemia

Woda tworzy bardzo trwałą cząsteczkę, powszechnie występującą na Ziemi i o zasadniczym znaczeniu dla życia. Z tego powodu przez długi czas woda była uważana za pierwiastek chemiczny. Jednak, wkrótce po odkryciu ogniwa galwanicznego w roku 1800, Nicholson i Carlyle rozłożyli wodę na wodór i tlen na drodze elektrolizy.

6-1. Wodę można uważać za wodór utleniony przez tlen. Tak więc, wodór można odzyskać przez redukcję wody, używając wodnego roztworu siarczanu sodu, na elektrodzie platynowej podłączonej do ujemnego bieguna baterii. Roztwór w pobliżu tej elektrody staje się zasadowy. Napisz zbilansowane równanie reakcji półokwowej dla redukcji wody.

6-2. Wodę można także uważać za tlen zredukowany przez wodór. Tak więc, tlen można odzyskać przez utlenianie wody na elektrodzie platynowej, połączonej z dodatnim biegunem baterii. Napisz zbilansowane równanie reakcji półkowej dla utleniania wody.

6-3. Jeśli obie elektrody są miedziane, gaz tworzy się tylko na jednej elektrodzie w początkowym stadium elektrolizy. Napisz równanie reakcji półkowej dla tej elektrody, na której nie zachodzi wydzielanie gazu.

Inną substancją obecną w roztworze, którą można zredukować, jest jon sodu. Redukcja jonu sodu do sodu metalicznego nie zachodzi w roztworze wodnym, ponieważ woda ulega redukcji jako pierwsza. Jednak, jak odkrył to Humphrey Davy w 1807 r, sól można otrzymać przez elektrolizę stopionego chlorku sodu.

6-4. Na podstawie tych obserwacji połącz reakcje półkowe z odpowiednimi standardowymi potencjałami redukcji (w woltach):

Redukcja jonu miedzi (Cu^{2+})	· ----- ·	+0.340
Redukcja tlenu	·	· -2.710
Redukcja wody	·	· -0.830
Redukcja jonu sodu (Na^+)	·	· 0.000
Redukcja jonu wodorowego	·	· +1.230

Na potencjał elektrody mają wpływ inne reakcje zachodzące w pobliżu elektrody. Potencjał elektrody Cu^{2+}/Cu w $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze Cu^{2+} zmienia się, gdy wytrąca się $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Odpowiedz, z dokładnością do 3 cyfr znaczących, na poniższe pytania. Temperatura wynosi 25°C . Zwróć uwagę, że $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ w temp. 25°C .

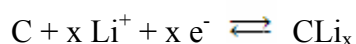
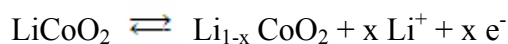
6-5. Strącanie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zaczyna się przy $\text{pH} = 4,84$. Wyznacz iloczyn rozpuszczalności



6-6. Oblicz standardowy potencjał redukcji dla $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6-7. Oblicz potencjał elektrody dla $\text{pH} = 1,00$.

Tlenek litu i kobaltu oraz szczególna odmiana węgla stanowią aktywne składniki – odpowiednio – dodatniej i ujemnej elektrody akumulatora litowego. W trakcie cyklu ładowania/rozładowywania zachodzą następujące odwracalne reakcje półokwowe:



Całkowita ilość energii, jaką bateria może zmagazynować, wyrażana jest w mAh. Bateria o pojemności 1500 mAh może zasilać urządzenie pobierające prąd o natężeniu 100 miliamperów przez 15 godzin.

6-8. Grafit zawiera zdolne do interkalowania miejsca między warstwami jego struktury.

Zakładając maksymalną stechiometrię interkalacji: węgiel:lit = 6:1, oblicz teoretyczną pojemność ładunkową 1,00 grama grafitu dla interkalacji litem. Odpowiedź podaj w

mAh/g, z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

Zadanie 7. Energetyka wodoru

Wodór charakteryzuje się większą gęstością energetyczną niż węgiel, w przeliczeniu na masę. Dlatego w historii obserwuje się ruch w kierunku paliw o wyższej zawartości wodoru: węgiel → ropa naftowa → gaz ziemny → wodór. Efektywna ekonomicznie produkcja i bezpieczne magazynowanie wodoru to dwie główne przeszkody na drodze ku inauguracji ekonomicznego wykorzystania wodoru.

7-1. Rozważ wodór umieszczony w cylindrze pod ciśnieniem 80 MPa w 25 °C. Na podstawie równania stanu gazu doskonałego, oszacuj gęstość wodoru w tym cylindrze, w kg m^{-3} .

7-2. Oblicz stosunek ilości ciepła wytwarzanego przez spalanie wodoru do ilości ciepła wytwarzanego, gdy spalana jest ta sama masa węgla. Ta różnica jest w znacznym stopniu wynikiem tego, że najbardziej rozpowszechniony izotop wodoru nie ma neutronu, a wodór nie ma wewnętrznej powłoki elektronowej. $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(c)] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(g)] = -394 \text{ kJ/mol}$.

7-3. Oblicz teoretyczną, maksymalną pracę wytwarzaną przy spalaniu 1 kg wodoru: (a) w silniku elektrycznym, z wykorzystaniem wodorowego ogniwa paliwowego i (b) z silnika cieplnego, pracującego między temperaturami 25 °C i 300 °C. Wydajność (praca

wykonana/ciepło pochłonięte) idealnego silnika cieplnego, pracującego między temperaturami T_{niska} and T_{wysoka} is given by $[1 - T_{\text{niska}}/T_{\text{wysoka}}]$.

$$S^{\circ}_{298}[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J}/(\text{K mol})$$

$$S^{\circ}_{298}[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J}/(\text{K mol})$$

$$S^{\circ}_{298}[\text{H}_2\text{O}(\text{c})] = 70 \text{ J}/(\text{K mol}).$$

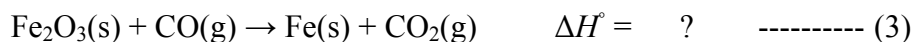
Jeśli ogniwo paliwowe pracuje z mocą 1 W i ze standardową różnicą potencjałów, jak długo będzie mógł pracować silnik elektryczny i z jakim poborem prądu ?

Zadanie 8. Chemia tlenków żelaza

Jądro atomu żelaza jest najtrwalsze wśród wszystkich pierwiastków i dlatego żelazo gromadzi się w rdzeniach masywnych gwiazd – czerwonych olbrzymów, gdzie zachodzi nukleosyneta wielu pierwiastków, zasadniczych dla życia (takich jak C, N, O, P, S itd.). W rezultacie, wśród ciężkich pierwiastków żelazo jest dość rozpowszechnione we Wszechświecie. Żelazo jest powszechne także na Ziemi.

8-1. Postęp w technologii redukcji tlenku żelaza do żelaza był kluczowym etapem w rozwoju ludzkiej cywilizacji. Poniżej zestawione są kluczowe reakcje zachodzące w wielkim piecu.





8-1-1. Wskaż czynnik redukujący w każdej reakcji.

8-1-2. Uzgodnij równanie reakcji (3) i oblicz stałą równowagi reakcji (3) w temp. 1200 °C.

$$(\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}, S^\circ(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}): \text{Fe}(\text{s}) = 27,28, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87,40, \text{C}(\text{s}) = 5,74, \text{CO}(\text{g}) = 197,674, \text{CO}_2(\text{g}) = 213,74)$$

8-2. W procesie wytwarzania seledynowej ceramiki,

Fe_2O_3 jest częściowo zredukowany w piecu z węglem

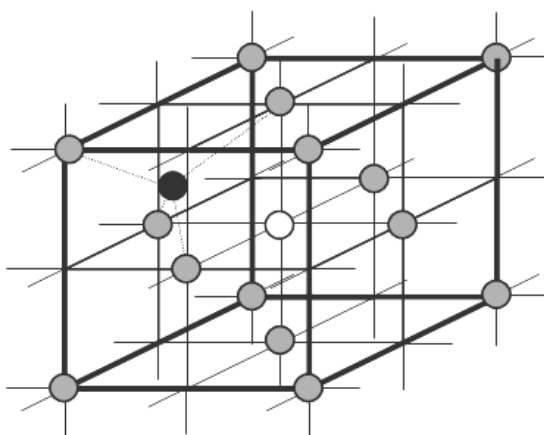
drzewnym do mieszanych tlenków Fe_3O_4 i FeO .

Zawartość różnych tlenków wydaje się

decydować o „mystycznej” barwie seledynowej ceramiki.



Sam Fe_3O_4 (magnetyt) jest mieszanym tlenkiem zawierającym jony Fe^{2+} and Fe^{3+} i należy do grupy związków o ogólnym wzorze AB_2O_4 . Jony tlenkowe tworzą układ regularny ściennie centrowany. Rysunek pokazuje ułożenie atomów tlenu (szare kółka) i reprezentatywne miejsca dla dwuwartościowych kationów A i trójwartościowych kationów B. Czarne kółko oznacza miejsce tetraedryczne, a białe kółko – miejsce oktaedryczne.



8-2-1. Ile dostępnych dla jonów żelaza miejsc oktaedrycznych znajduje się w jednej jednostce AB_2O_4 ? Pewne miejsca są współdzielone przez sąsiadujące ze sobą jednostki.

AB_2O_4 może przyjmować normalną lub odwróconą strukturę spinelu. W normalnej strukturze spinelu dwa jony B zajmują dwa z miejsc oktaedrycznych, natomiast jeden A zajmuje jedno z miejsc tetraedrycznych. W odwróconej strukturze spinelu, jeden z dwóch jonów B zajmuje miejsce tetraedryczne. Drugi jon B i jeden jon A zajmują miejsca oktaedryczne.

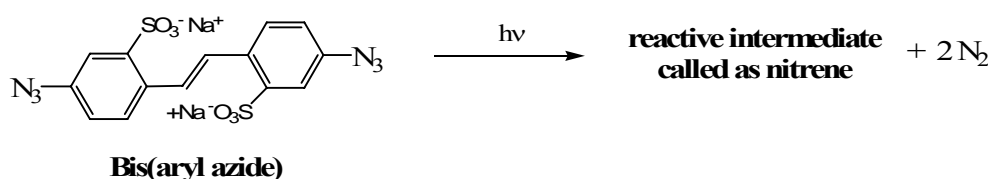
8-2-2. Jaki procent dostępnych miejsc tetraedrycznych jest zajętych albo przez jon Fe^{2+} albo jon Fe^{3+} w Fe_3O_4 ?

8-2-3 Fe_3O_4 ma strukturę odwróconego spinelu. Narysuj schemat rozszczepienia według teorii pola krystalicznego dla Fe^{2+} i wypełnij ten schemat elektronami. Energia sparowania elektronów jest tu większa niż wielkość rozszczepienia w polu oktaedrycznym.

Zadanie 9. Proces fotolitograficzny

Fotolitografia jest procesem stosowanym w produkcji urządzeń półprzewodnikowych, w celu przeniesienia wzoru z maski fotolitograficznej na powierzchnię substratu. W typowym procesie fotolitograficznym ma miejsce naświetlanie, poprzez maskę definiującą dany obwód elektryczny, płytki krzemowej pokrytej cienką warstwą fotomaski.

9-1. Najwcześniej stosowane fotomaski były oparte na reakcji fotochemicznej, która wytwarza reaktywne formy przejściowe z bis(azydku arylowego). Wytwarzanie wzoru staje się możliwe poprzez reakcję usieciowania nitrenów, powstających z azydków.



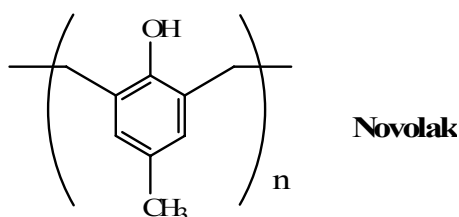
9-1-1. Narysuj dwie możliwe struktury Lewisa dla $\text{CH}_3\text{-N}_3$, najprostszego związku zawierającego te same grupy funkcyjne, co bis(azydek aryłu). Przypisz atomom formalne ładunki.

9-1-2. Narysuj strukturę Lewisa dla nitrenu, powstającego z $\text{CH}_3\text{-N}_3$.

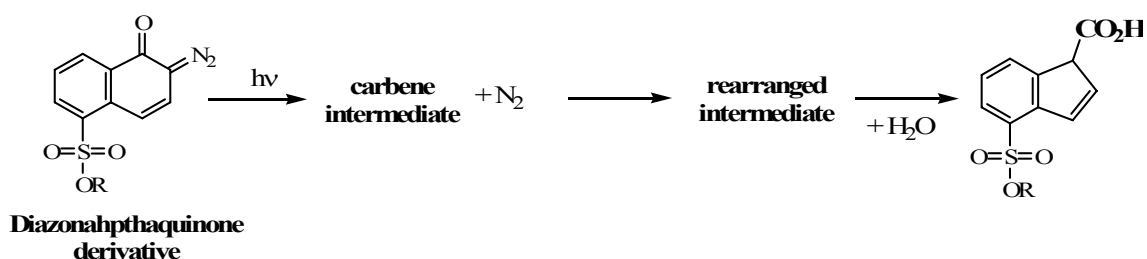
9-1-3. Narysuj struktury dwóch możliwych produktów, powstających gdy ten nitren wytworzony z $\text{CH}_3\text{-N}_3$ reaguje z gazowym etylenem (CH_2CH_2).

9-2. Fotomaski, których składnikiem są polimery typu „Nowolak”, wykorzystują kwas do

zmiany ich rozpuszczalności. Składnik kwasowy może być wytwarzany fotochemicznie z diazonaftochinonu. W istocie, „Novolaki” są reprezentatywnym przykładem „pozytywnych” fotomasek, które odegrały istotną rolę w nowoczesnej rewolucji mikroelektronicznej.



W trakcie naświetlania, diazonaftochinon ulega fotochemicznemu rozkładowi, po którym następuje przegrupowanie, kończące się wytworzeniem kwasu karboksylowego.



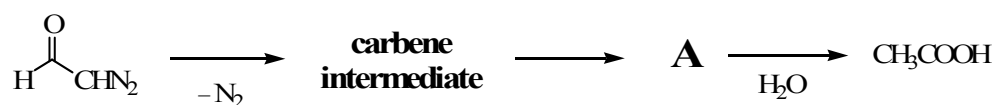
9-2-1. Narysuj trzy struktury Lewisa diazoacetaldehydu (patrz niżej), najprostszego związku zawierającego tę samą aktywną grupę funkcyjną, co diazonaftochinon. Wskaż formalne ładunki na atomach.



diazoacetaldehyd

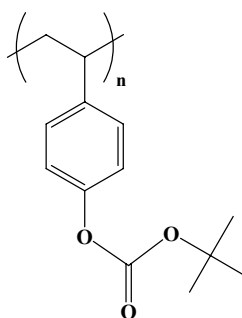
9-2-2. Narysuj strukturę Lewisa przegrupowanego produktu przejściowego, **A** (patrz niżej), wytworzonego z diazoacetaldehydu po utracie N_2 . **A** spełnia regułę oktetu Lewisa i

reaguje z wodą, z wytworzeniem kwasu octowego, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.



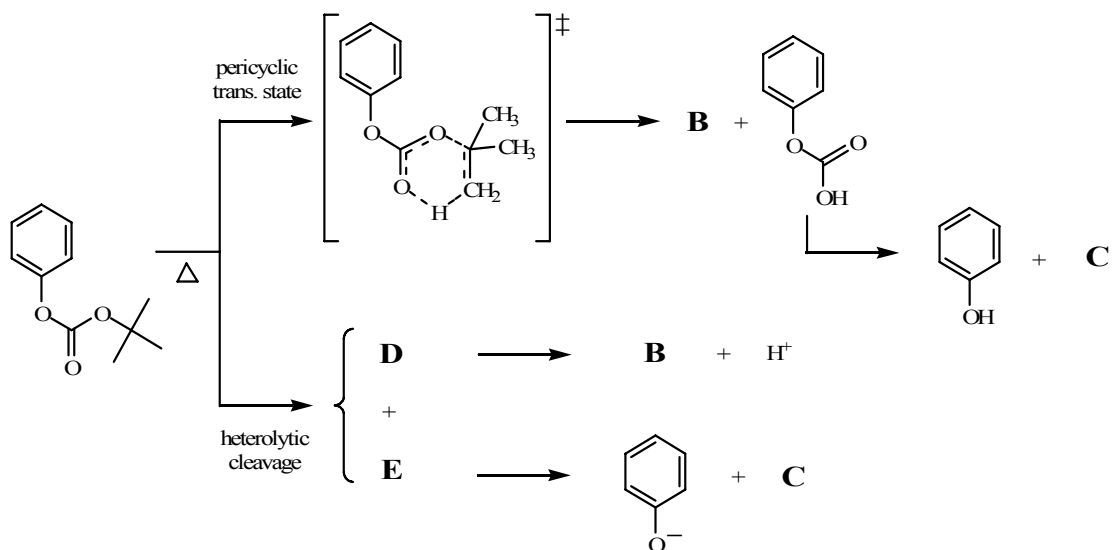
9-3. W roku 1982 odkryto zaawansowane fotomaski oparte na chemicznym wzmocnieniu.

Najbardziej popularne chemiczne wzmocnienie oparte jest na katalizowanym przez kwas odblokowywaniu żywicy poli(*p*-hydroksystyrenowej), zabezpieczonej przez różne wrażliwe na kwasy grupy ochronne, takie jak *t*-butyloksykarbonylowe (*t*-BOC).

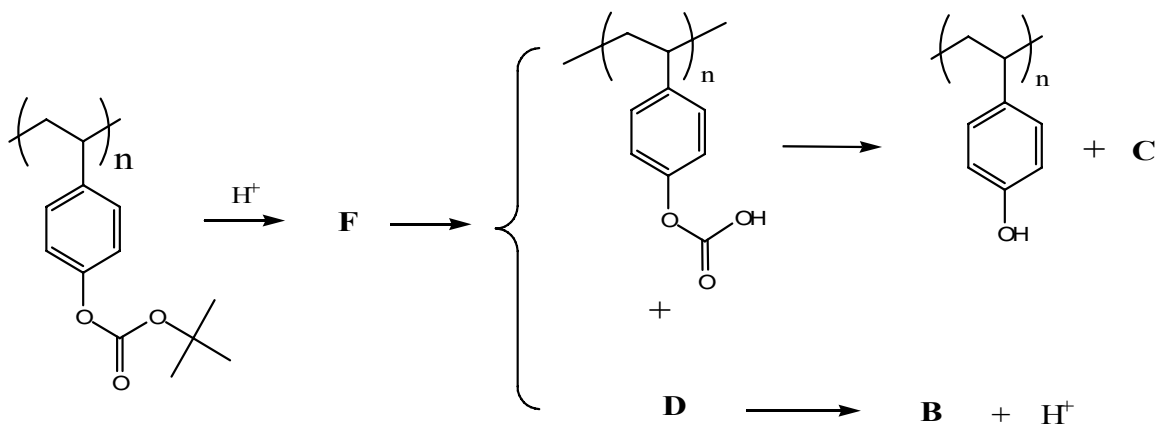


Termiczny rozkład samego estru węglanowego zachodzi zwykle w temperaturze znacznie przewyższającej 150°C .

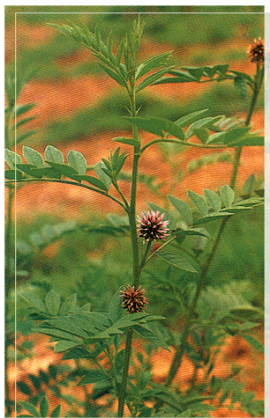
9-3-1. Zaproponowano dwa prawdopodobne mechanizmy tej reakcji rozkładu, charakteryzującej się względnie wysoką energią aktywacji. Narysuj oczekiwane przez Ciebie formy przejściowe i produkty tej reakcji.



9-3-2. W obecności śladowej ilości kwasu, temperatura reakcji może być obniżona do wartości niższej niż 100°C. Narysuj oczekiwaną przez Ciebie formę przejściową **F** w następującym procesie chemicznego wzmocnienia, opartego na zastosowaniu *t*-BOC.



Zadanie 10. Związki naturalne – analiza strukturalna



Lukrecja (*Glycyrrhiza Uralensis*)

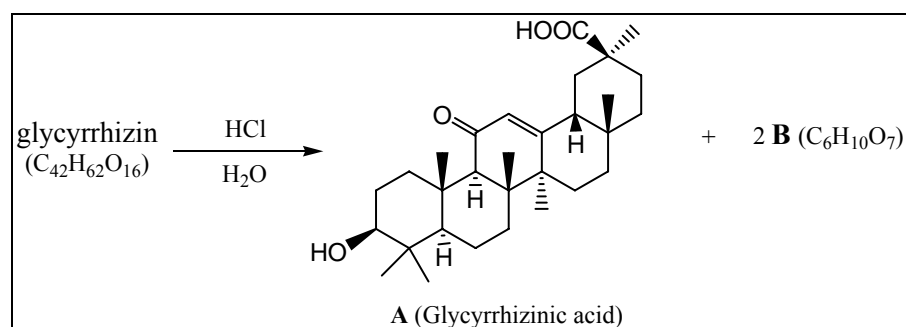


Korzeń lukrecji

Substancja smakowo-zapachowa wyekstrahowana z korzeni lukrecji jest 50 – 150 razy słodsza od cukru spożywczego. Najważniejszym i głównym składnikiem odpowiedzialnym za słodki smak i właściwości lecznicze lukrecji jest *glicyryzyna* ($C_{42}H_{62}O_{16}$). *Glicyryzyna* wykazuje właściwości kwasowe i do zobojętnienia wymaga użycia trzech moli NaOH na 1 mol substancji.

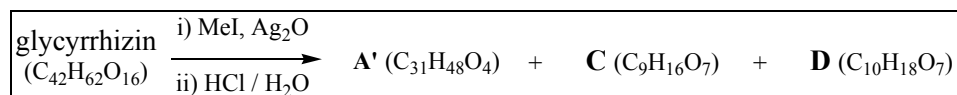
W wyniku kwasowej hydrolizy *glicyryzyny* tworzy się kwas *glicyryzynowy* (**A**) ($C_{30}H_{46}O_4$) i **B** ($C_6H_{10}O_7$), które powstają w stosunku molowym 1:2 (Rys. 1).

Rys. 1.



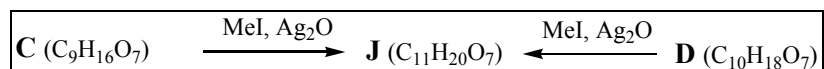
Glicyryzynę poddano wyczerpującemu metylowaniu z jodkiem metylu (MeI), a następnie produkt zhydrolizowano i uzyskano: **A'** (glicyryzynian metylu) oraz **C** i **D** (Rys. 2). **B**, **C** i **D** występują jako mieszaniny anomerów.

Rys. 2.



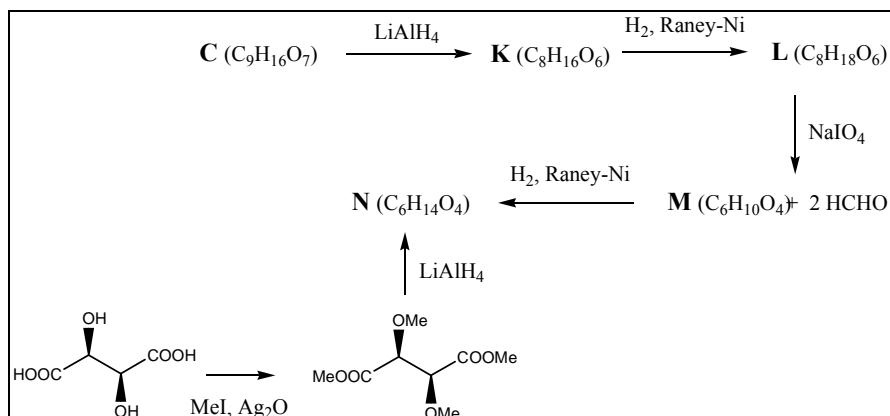
W rezultacie dalszego metylowania za pomocą MeI z **C** i **D** tworzy się taka sama izomeryczna mieszanina **J** (Rys. 3.)

Rys 3.



Związek **C** zredukowano za pomocą LiAlH_4 i otrzymano związek **K**, a następnie po dalszej redukcji związku **K** otrzymano związek **L**. W wyniku utleniającego rozszczepiania wicynalnych dioli w 1 molu związku **L** za pomocą NaIO_4 tworzy się **M** i dwa mole formaldehydu. W wyniku redukcji związku **M** tworzy się związek **N**. Budowa stereochemiczna związku **N** została potwierdzona dzięki niezależnej jego syntezie z kwasu D-(-)-winowego w wyniku metylowania i następującej po nim redukcji (Rys. 4). Widmo $^1\text{H-NMR}$ związku **L** wykazuje dwa oddzielne sygnały grup metylowych. (W związku **L** nie ma symetrii)

Rys. 4.



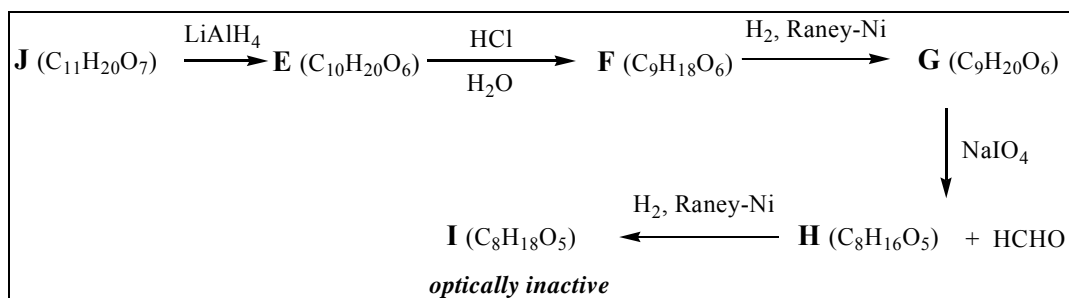
10-1. Uzupełnij wzory związków **L**, **M** i **N** w arkuszu odpowiedzi.

10-2. Ile różnych struktur przewidujesz dla związku **C**? W arkuszu odpowiedzi uzupełnij wzory możliwych struktur związku **C**.

Aby ustalić właściwą budowę związku **C**, wykonano następujący ciąg reakcji.

J zredukowano do **E**, następnie po kwasowej hydrolizie **E** otrzymano **F**. W wyniku redukcji **F** utworzył się **G**. Jeden mol **G** utleniono za pomocą NaIO_4 , otrzymując **H** i jeden mol formaldehydu. Związek **I** otrzymano w wyniku redukcji **H**. Wśród wszystkich związków **A - I**, tylko związek **I** był nieczynny optycznie (Rys. 5).

Rys. 5



10-3. Uzupełnij wzory strukturalne dla **G** i **I** w arkuszu odpowiedzi.

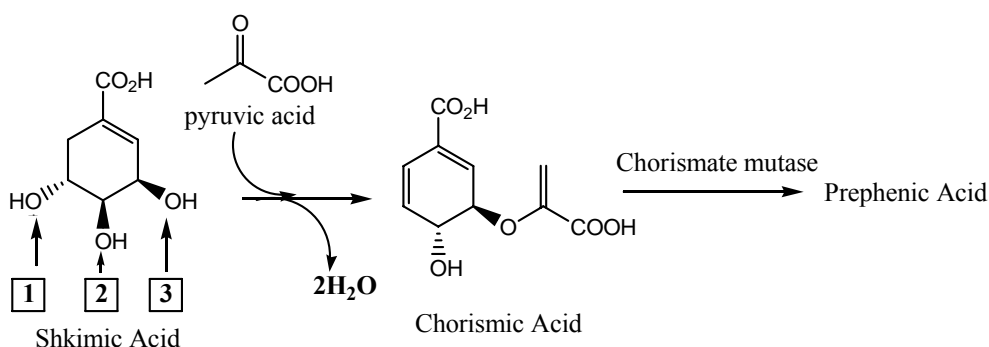
10-4. Która ze struktur **C** narysowana przez Ciebie w punkcie **10-2** jest właściwym wzorem strukturalnym związku **C** ?

10-5. Uzupełnij wzory strukturalne dla **B**, **D** i **J** w arkuszu odpowiedzi.

10-6. Uzupełnij wzór strukturalny gliceryzyny w arkuszu odpowiedzi.

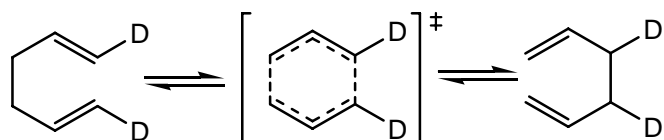
Zadanie 11. Reakcje enzymatyczne

Biosynteza kwasu szikimowego jest ważną drogą uzyskiwania aminokwasów, alkaloidów i naturalnych związków heterocyklicznych. W naturze kwas szikimowy jest przekształcany do kwasu choryzmowego w wyniku serii reakcji enzymatycznych. Następnie mutaza choryzmianowa katalizuje reakcję przemiany kwasu choryzmowego do kwasu prefenowego, istotnego związku pośredniego w biosyntezie aminokwasów aromatycznych takich jak tyrozyna i fenyloalanina.



11-1. W trakcie przekształcania kwasu szikimowego do kwasu choryzmowego następuje reakcja dehydratacji. Wskaż w arkuszu odpowiedzi tę grupę hydroksylową w kwasie szikimowym, która ulega oderwaniu w powyższej reakcji dehydratacji (podaj liczbę 1, 2 lub 3, patrz rysunek powyżej) .

11-2. Mutaza choryzmianowa powoduje przegrupowanie kwasu choryzmowego do kwasu preferowego, bez zmiany wzoru sumarycznego. Kwas choryzmowy staje się kwasem preferowym dzięki przegrupowaniu Claisena, uzgodnionemu procesowi pericyklicznemu, podobnie jak w przegrupowaniu Cope'a, pokazanym poniżej:

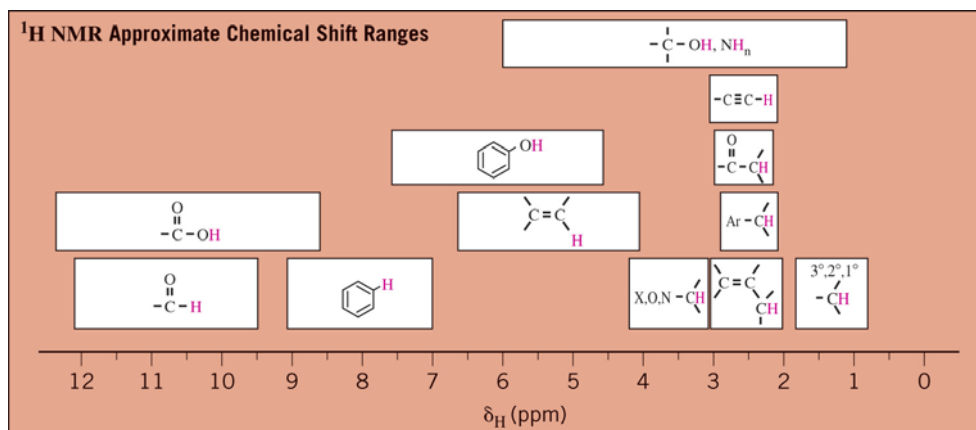


Na podstawie podanych niżej danych spektroskopowych, podaj w arkuszu odpowiedzi wzór strukturalny kwasu preferowego.

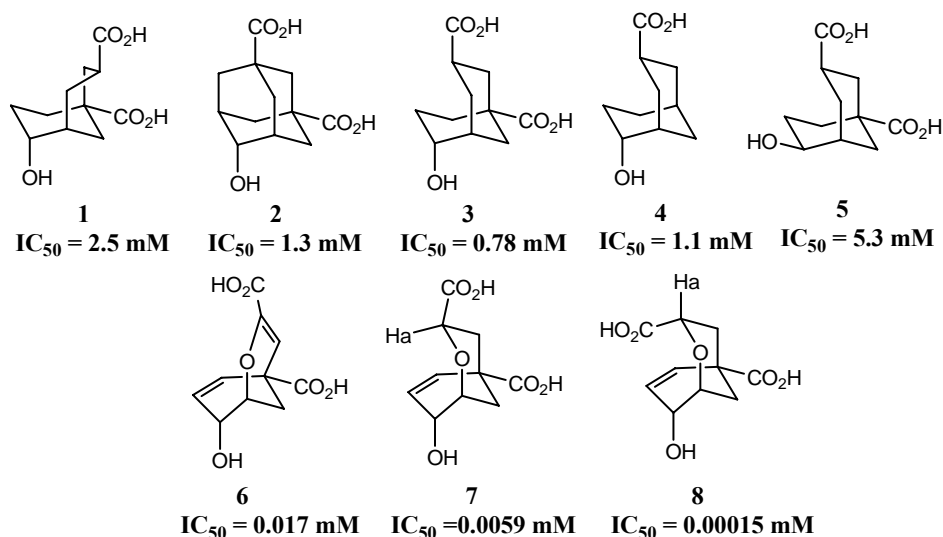
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 250 MHz): δ 6,01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), δ 5,92 (2H, dd $J = 10,4$, δ 3,1 Hz), δ 4,50 (1H, t, $J = 3,1$ Hz), δ 3,12 (2H, s). Ważna informacja: w związku są trzy protony, które wymieniają się z D_2O bardzo szybko oraz dwa protony przy δ 3,12, które ulegają powolnej wymianie w kwasie preferowym. $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (dla dwu identycznych atomów węgla), 127 (dla dwu identycznych atomów węgla), 65, 49, 48.

Objaśnienia symboli:

δ - przesunięcie chemiczne; H – integracje (całki); d, dublet; dd, dublet dubletów; J, stała sprzężenia; t, tryplet; s, singlet



Uważa się, że mutaza choryzmianowa stabilizuje stan przejściowy w przegrupowaniu Claisena. Stanowi to interesujący motyw w projektowaniu inhibitorów tego enzymu. Inhibitory, zwane analogami stanu przejściowego (TSAs, od ang. *transition state analogs*), które przypominają budowę stan przejściowy (TS, porównaj strukturę w nawiasie kwadratowym na schemacie na poprzedniej stronie) reakcji wybiera się tak, aby zajmowały miejsca aktywne enzymu. Zaprojektowano i zsyntetyzowano wiele inhibitorów, spośród których osiem (pokazanych na następnej stronie) okazało się silnymi inhibitorami tego enzymu. Pokazano również wartości IC_{50} (stężenie inhibitora, które powoduje obniżenie aktywności enzymu do 50%). Im mniejsza wartość IC_{50} tym lepszy jest inhibitor.



11-3. Analizując podane wyżej wzory i odpowiadające im wartości IC₅₀, wybierz wszystkie

zdania prawdziwe spośród podanych niżej. Wzrost wartości IC₅₀ o czynnik 5 uważany jest za znaczący.

- (a) Konfiguracja grupy hydroksylowej odgrywa ważną rolę w projektowaniu budowy TS oraz inhibitora.
- (b) Obecność obu grup karboksylowych jest ważna w projektowaniu budowy TS i inhibitora.
- (c) Stan przejściowy reakcji zawiera dwa pierścienie sześciocłonowe, jeden o konformacji krzesłowej i drugi o konformacji skręconej łódki.
- (d) Analogi **7** i **8** można rozróżnić na podstawie widma ¹H-NMR analizując sygnał od H_a.

11-4. Narysuj stan przejściowy w reakcji przemiany kwasu choryzmowego do kwasu preferowego na podstawie pokazanych wyżej wzorów TSA i ich wartości IC₅₀.

11-5. W porównaniu z reakcją niekatalizowanej termicznej konwersji, mutaza choryzmianowa przyspiesza przemianę kwasu choryzmowego do kwasu preferowego

$1,0 \times 10^6$ razy w temp. 25°C dzięki obniżeniu energii aktywacji. Oblicz obniżenie energii aktywacji w reakcji z udziałem mutazy choryzmianowej w temp. 25°C .

$\Delta H^\ddagger_{\text{niekatal}}$ wynosi 86900 J/mol dla termicznej konwersji kwasu choryzmowego do kwasu preferowego. W jakiej temperaturze szybkość *niekatalizowanej* konwersji termicznej byłaby taka sama jak szybkość *katalizowanej enzymem* reakcji konwersji w temp. 25°C , zakładając że $E_a = \Delta H^\ddagger$?

ZADANIA LABORATORYJNE

Wskazówki ogólne

- Masz 5 godzin na wykonanie zadania. Gospodaruj rozsądnie swoim czasem. Czas realizacji Zadania 1 (za 10 punktów) może wynieść ok. 1 godziny, Zadania 2 (za 15 punktów) ok. 2 godzin i Zadania 3 (za 15 punktów) – około 2 godzin.
- Napisz swoje nazwisko i imię oraz numer kodowy na każdej stronie arkusza odpowiedzi
- Treść zadań zajmuje 7 stron, treść Arkusza Odpowiedzi – 7 stron.
- Odpowiedzi i przebieg obliczeń wpisuj w oznaczonych miejscach
- Używaj tylko dostarczonego długopisu, linijki i kalkulatora.
- Dostępna jest także anglojęzyczna wersja zadań
- Na oddzielnej kartce znajdują się rysunki uzupełniające instrukcję obsługi spektrofotometru, pokazujące pracę z kartridżem C-18 i z napełniaczem pipet.
- Dodatkowe próbki lub materiały będą mogły być dostarczone, ale za każde takie

uzupełnienie poniesiesz karę w wysokości 1 punkta (nie dotyczy to wody destylowanej).

- Wyjście do toalety wymaga uzyskania zezwolenia.
- Po zakończeniu rozwiązywania zadań, włóż wszystkie kartki (z treścią zadań i arkuszami odpowiedzi) do koperty i zaklej ją.
- Pozostań na miejscu dopóki nie usłyszysz polecenia opuszczenia laboratorium.
- Możesz zabrać do domu piórnik, długopis, linijkę, kalkulator i kartridże C-18.

Bezpieczeństwo pracy i utylizacja odpadów:

- Cały czas noś okulary ochronne i fartuch laboratoryjny.
- W próbach nie wykorzystuje się niebezpiecznych odczynników. Wszystkie roztwory kwasów, zasad i barwników są rozcieńczone. Jednakże należy unikać kontaktu odczynników ze skórą. W przypadku kontaktu użyj wilgotnej serwetki "Kimwipe" do usunięcia zanieczyszczeń.

Aparatura, odczynniki chemiczne i inne wyposażenie

Zadania-1,2 (biały koszyk)

spektrofotometr	1
kuweta (droga optyczna 1 cm)	1
kartridż C18	4
strzykawka poj. 10 cm ³	1
strzykawka poj. 1 cm ³	1
pipeta pasteurowska	3
pipeta poj. 1 cm ³	1
pipeta poj. 5 cm ³	1
urządzenie do napełniania pipet	1

kolba miarowa poj. 10 cm ³	2
Biureta	1
Probówki	20
statyw do probówek	1
kolba Erlenmeyera poj. 50 cm ³	1
zlewka poj. 100 cm ³	2
smoczki silikonowe	2
długopis trójkolorowy, linijka	1
tryskawki	3
oznako- wania	"Solution E" 33% etanol w wodzie

	“NaOH solution”	mniej niż 5 mM
	“water”	woda destylowana
butelki poj. 100 cm ³		6
oznakowania	“Solution R”	barwnik czerwony w roztworze E
	“Solution B”	barwnik niebieski w roztworze E
	“Solution MD”	zmieszane barwniki B i R
	“Solution MA”	zmieszane kwasy; kwas octowy i kwas salicylowy w wodzie
	“KHP”	Rotwór wodoroftalanu potasu
	“phenolphthal ein”	0,05% roztwór

	“0,5% KMnO ₄ ”	0,5% roztwór KMnO ₄
	“2,5% FeCl ₃ ”	2,5% roztwór FeCl ₃
butelki poj. 10 cm ³		7
oznakowania	Set U-1	
	Set U-2	
	Set U-3	
	Set U-4	
	Set U-5	
	Set U-6	
	Set U-7	

Zadanie-3 (czarny koszyk)

probówki	95	
statyw do probówek	1	
łopatka metalowa	2	
Pipeta z podziałką (1,5 cm ³ , polietylenowa)	15	
szczypczyki	1	
pisak do pisanie na szkle	1	
papierki wskaźnikowe	1	
butelki poj. 100 cm ³	3	
oznakowania	“95%EtOH”	95% etanol
	“CH ₃ CN”	acetonitryl
	“water”	woda destylowana
butelki z wkraplaczem poj. 30 cm ³		6
oznakowania	“1M HCl”	roztwór 1 mol dm ⁻³ HCl
	“1M NaOH”	Roztwór 1 mol dm ⁻³ NaOH
	“2,4-DNPH”	3% roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny
	“CAN”	20% roztwór azotanu amonu i ceru(IV)

- Nie wężaj odczynników.
- Zużyte odczynniki wylewaj do plastikowej butelki z napisem "DISPOSABLE".
Zużyte próbówki i ewentualnie stłuczone szkło wyrzucaj do pojemnika z napisem "Waste Basket".

Instrukcja obsługi spektrofotometru

Spektrofotometr ma 3 główne segmenty: źródło światła, detektor i pojemnik na kuwetę. Pokrywa pojemnika na kuwetę będzie otwarta. Pozostaw ją otwartą. Kuweta umieszczona jest tak, że jej etykieta ustawiona jest przodem do źródła światła. W trakcie eksperymentów zachowaj takie ustawienie kuwety. Praca spektrofotometru została ustabilizowana i jest on gotowy do użycia. Dla odczytania absorbancji postępuj zgodnie z opisaną niżej procedurą.

- a) Napełnij kuwetę do około $\frac{3}{4}$ jej objętości roztworem E („Solution E”) i wstaw kuwetę do pojemnika w spektrofotometrze. Nie zamykaj pokrywy pojemnika.
- b) Używając myszy podłączonej do komputera, przesunij kursor w położenie REFERENCE i kliknij trzykrotnie. Następnie kliknij trzykrotnie MEASURE i otrzymasz odczyty absorbancji bliskie zeru dla dziesięciu długości fal między 470 i 650 nm, z przedziałami co 20 nm.
- c) Napełnij kuwetę roztworem z próbką i trzykrotnie kliknij MEASURE. Otrzymasz odczyty absorbancji dla swojej próbki, dla tych samych długości fal. Zapisz te wartości absorbancji w Tabeli, w Arkuszu Odpowiedzi.

Instrukcja obsługi kartridża C-18

- a) Kartridż ma otwór wlotowy i wylotowy. Otwór wlotowy ma większą średnicę.
- b) W celu przemycia lub wymycia kartridża, najpierw nabierz ciecz za pomocą odpowiedniej strzykawki i połącz tę strzykawkę z otworem wlotowym kartridża. Następnie powoli popchnij ciecz do kartridża za pomocą tłoka.

- c) Aby wprowadzić próbkę, połącz strzykawkę o poj. 10 cm^3 z otworem wlotowym kartridża. Za pomocą pipety o pojemności 1 cm^3 , przenieś $1,00\text{ cm}^3$ roztworu próbki do strzykawki. Wprowadź próbkę do kartridża za pomocą tłoka. Upewnij się, że w strzykawce nie pozostała niewprowadzona część próbki. Staraj się uniknąć dostania się powietrza do kartridża po wprowadzeniu próbki.
- d) Kartridż może być użyty ponownie po przemyciu go roztworem E.
- e) Odłącz strzykawkę od kartridża, gdy wyjmiesz tłok ze strzykawki.

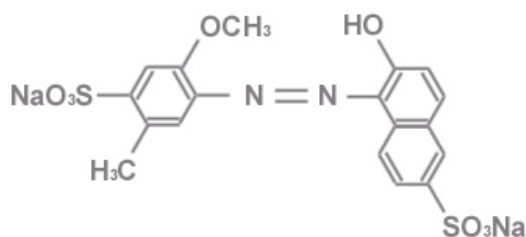
Instrukcja obsługi urządzenia do napełniania pipet

Obracaj kółko do dołu, aby napełnić pipetę, i do góry, aby umożliwić wypływ cieczy.

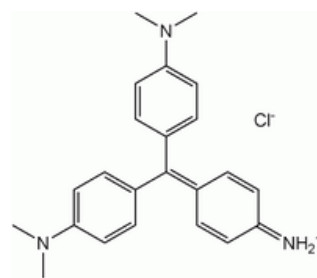
Zadanie laboratoryjne 1.

Chromatografia w odwróconych fazach i analiza spektrofotometryczna

Rozdzielanie chromatograficzne, po którym następuje analiza spektrofotometryczna, jest jedną z najbardziej popularnych technik analitycznych w laboratoriach chemicznych całego świata. Na przykład, związki organiczne w złożonej mieszaninie często analizowane są metodą chromatografii cieczowej w odwróconych fazach, z detekcją spektrofotometryczną. W chromatografii w odwróconych fazach wykorzystuje się oddziaływania hydrofobowe między materiałem fazy stacjonarnej (zwykle grupami oktadecylowymi) i niepolarnymi fragmentami cząsteczek substancji analizowanej. Wykonanie chromatogramu może zostać uproszczone, a interesujące nas związki oznaczone wybiórczo przez odpowiedni dobór długości fali detektora. W tej części zadań laboratoryjnych przeprowadzisz analizę spektrofotometryczną barwników, z ich rozdzielaniem i bez rozdzielania.



Czerwień spożywcza No. 40 (R)



Fiolet metylowy 2B (B)

1-1. Analiza spektrofotometryczna mieszaniny R i B w roztworze

- Zmierz absorbancję obu roztworów: R ($3,02 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) i B ($1,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). Wyniki swoich pomiarów wpisz do Tabeli w Arkuszu Odpowiedzi. Narysuj widma absorpcyjne dla czerwonego barwnika (ang. **Red**) – czerwonym atramentem i dla niebieskiego barwnika (ang. **Blue**) – niebieskim atramentem.
- Powtórz pomiary absorbancji dla roztworu MD. Roztwór MD jest mieszaniną (ang. *Mixture of Dyes*) roztworów R i B w pewnej proporcji. Dodaj to widmo do sporządzonego wcześniej widma czystych składników, rysując je czarnym atramentem.
- Na podstawie prawa Lamberta- Beera wyznacz stężenia molowe obu barwników w roztworze MD, na podstawie danych z Tabeli. Nie wyznaczaj udziału jednego barwnika przez odejmowanie od jednościi udziału drugiego barwnika.

1-2. Rozdzielanie chromatograficzne z następczą analizą spektrofotometryczną.

- Przemyj kartridż za pomocą ok. 10 cm^3 roztworu E, używając do tego strzykawki o pojemności 10 cm^3 .
- Wprowadź $1,00 \text{ cm}^3$ roztworu MD do kartridża.
- Za pomocą strzykawki o poj. 1 cm^3 , przeprowadź wymywanie (elucję) kartridża roztworem E. Zbieraj eluent wypływający przez otwór wylotowy w kolbce miarowej o poj. 10 cm^3 . Powtarzaj tę czynność tak długo, aż czerwony związek zostanie

całkowicie wymyty i zebrany.

- d) Dopelnij kolbkę do kreski oznaczającej 10 cm³ za pomocą roztworu E i wymieszaj zawartość. Nazwij ten roztwór – roztworem F.
- e) Zarejestruj widmo absorpcyjne roztworu F, tak jak w doświadczeniu 1-1. W trakcie wymywania następuje rozcieńczenie roztworu. Z tego względu pomnóż mierzona absorbcję przez 10, gdy będziesz rysować widmo dla roztworu F. Narysuj to widmo na dotychczasowym widmie, linią przerywaną, czerwonym atramentem.
- f) Rozcieńcz odpowiednio roztwór R i sporządź krzywą kalibracyjną (krzywą wzorcową), dla długości fali wybranej przez Ciebie, przeznaczoną do analizy czerwonego barwnika (R) w roztworze F. Narysuj krzywą kalibracyjną w Arkuszu Odpowiedzi (oś X – stężenie, oś Y – absorbcja). Podaj zastosowaną długość fali. Krzywa wzorcowa musi zawierać 3 punkty oprócz początku układu współrzędnych. Na krzywej wzorcowej zaznacz położenie punktu odpowiadające roztworowi F.
- g) Wyznacz stężenie R w oryginalnym roztworze MD.
- h) Porównaj to stężenie z jego wartością otrzymaną w doświadczeniu 1-1 i wyznacz stopień odzysku (ilość wymyta/ilość wprowadzona) związany z procedurą chromatograficzną.

Zadanie laboratoryjne 2. Chromatografia w odwróconych fazach i miareczkowanie kwasowo-zasadowe kwasu octowego i kwasu salicylowego.

Kwas octowy (AA) i kwas salicylowy (SA) nieco różnią się polarnością i dlatego można je rozdzielić za pomocą kartridża do chromatografii w odwróconych fazach, z użyciem wody destylowanej jako eluenta. AA ulega wymyciu jako pierwszy. Całkowita ilość AA i SA w mieszaninie (roztworze) zostanie oznaczona na drodze miareczkowania. Następnie AA i SA zostaną oznaczone oddzielnie po rozdzieleniu chromatograficznym.

2-1. Oznaczanie całkowitej ilości AA i SA w roztworze MA (*Mixed Acid*), stanowiącym mieszaninę kwasów.

- a) Zmiareczkuj 10 cm^3 wody destylowanej za pomocą dostarczonego roztworu NaOH ($< 5 \text{ mmol dm}^{-3}$). Zapisz kwasowość ślepej próby dla 1 cm^3 wody destylowanej, jako objętość roztworu NaOH. Uwzględnij wynik tej ślepej próby w opracowywaniu danych dla wszystkich dalej analizowanych roztworów. Pokazuj te poprawki w części obliczeniowej na Arkuszu Odpowiedzi.
- b) Nastaw miano NaOH z użyciem $2,00 \text{ cm}^3$ dostarczonego, wzorcowego roztworu KHP (wodoroftalanu potasu) ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$). Powtórz to oznaczenie i zapisz stężenie roztworu NaOH. Pokaż, jak uwzględniłeś kwasowość ślepej próby.
- c) Pobierz $1,00 \text{ cm}^3$ roztworu MA i oznacz jego całkowitą kwasowość. Powtórz oznaczenie i zapisz całkowitą liczbę moli AA i SA zawartą łącznie w $1,00 \text{ cm}^3$ roztworu MA.

2-2. Rozdzielenie metodą odwróconych faz i miareczkowanie

- a) Przemyj nowy kartridż C-18 za pomocą ok. 10 cm^3 wody destylowanej, używając strzykawki o poj. 10 cm^3 .
- b) Wprowadź $1,00 \text{ cm}^3$ roztworu MA do kartridża. Zbieraj pojawiający się u wylotu kartridża wyciek w probówce 1 (Fracja 1).
- c) Przeprowadź wymywanie kartridża za pomocą 1 cm^3 wody destylowanej. Zbieraj pojawiający się wyciek w probówce (Fracja 2). Powtarzaj te czynności aż do zebrania 20 frakcji. W ten sposób będziesz miał 20 probówek, z których każda będzie zawierać ok. 1 cm^3 cieczy.
- d) Za pomocą miareczkowania oznacz kwasowość roztworu w każdej probówce. Dla każdej próbki zapisz objętość zużytego roztworu NaOH i ilość kwasu(-ów). W

Arkuszu Odpowiedzi wykonaj wykres, pokazujący ilość kwasu(-ów) w każdej próbówce.

- e) Należy odjąć kwasowość ślepej próby i tło (wynikające z wymywania substancji reszkowych z kolumny). Wyznaczając ilość wymytego AA, nie bierz pod uwagę probówek zawierających tylko śladowe ilości kwasów. Probówki 2 i 3 zawierają większość AA. Oblicz całkowitą ilość wymytego AA, dodając ilości AA w poszczególnych probówkach. W podobny sposób oblicz całkowitą ilość wymytego SA. Pokaż na rysunku, których frakcji użyłeś do określenia ilości każdego kwasu.
- f) Oblicz procent molowy AA w roztworze MA.

Zadanie laboratoryjne 3 - analiza jakościowa związków organicznych

W tym zadaniu należy zidentyfikować siedem substancji stałych, wybranych spośród listy związków podanych na końcowej stronie. Są to związki stosowane w życiu codziennym jako lekarstwa lub użyteczne odczynniki w chemii organicznej. Wykonaj podane niżej próby chemiczne z badanymi związkami i przeprowadź analizę wyników.

- Oznaczenia badanych związków:

Set U-1, Set U-2, Set U-3, Set U-4, Set U-5, Set U-6, Set U-7

Przepisy wykonawcze

Uwagi:

- masa substancji nabranej w pełni na łyżeczkę łopatką wynosi 15-20 mg.
- wyczyść łopatkę dokładnie przed każdym użyciem za pomocą serwetki („*Kimwipe*”).
- po dodaniu każdego z odczynników podanych poniżej do roztworu nieznannej substancji wymieszaj dokładnie zawartość i obserwuj uważnie powstałą mieszaninę.
- aby uzyskać pełną punktację musisz wykonać wszystkie próby i wpisać ich wyniki do tabeli w arkuszu odpowiedzi.

Próba 1. Test rozpuszczalności

Wsyp do probówki, za pomocą łopatki, 15 - 20 mg badanej substancji i dodaj 1 cm³ CH₃CN. Wyrzuś zawartość probówki i zanotuj rozpuszczalność. Wykonaj próby rozpuszczalności również z 1 mol dm⁻³ HCl, wodą i 1 mol dm⁻³ NaOH.

Próba 2. Reakcja z 2,4-DNPH

Umieść 15 - 20 mg badanej substancji w probówce i rozpuść ją w 2 cm³ 95% EtOH (w przypadku substancji rozpuszczalnych w wodzie rozpuść ok. 15-20 mg w 1 cm³ wody). Dodaj pięć kropli roztworu 2,4-dinitrofenylohydrazyny w stężonym kwasie siarkowym i 95% etanolu (odczynnik oznakowany jako „2,4-DNPH”).

Próba 3. Reakcja z CAN

Zmieszaj w probówce 3 cm³ roztworu azotanu amonu i ceru(IV) w rozcieńczonym HNO₃ (oznakowanego jako CAN) z 3 cm³ CH₃CN. W drugiej probówce dodaj 15 - 20 mg badanej substancji do 1 cm³ mieszaniny z pierwszej probówki (w przypadku substancji rozpuszczalnych w wodzie rozpuść je najpierw w 1 cm³ wody i potem dodaj 1 cm³ CAN.) Jeżeli pojawi się zmiana zabarwienia roztworu, roztwór może zawierać alkohol, fenol albo aldehyd.

Próba 4. Test Baeyera

W probówce rozpuść 15 - 20 mg badanej substancji w 2 cm³ CH₃CN (w przypadku substancji rozpuszczalnych w wodzie rozpuść ok. 15 - 20 mg w 1 cm³ wody). Dodaj do roztworu powoli, kropla po kropli, wstrząsając, pięć kropli 0,5% roztworu KMnO₄.

Próba 5. Oznaczenie pH

W probówce rozpuść 15 - 20 mg badanej substancji w 2 cm³ 95% EtOH (w przypadku substancji rozpuszczalnych w wodzie rozpuść 15 - 20 mg w 1 cm³ wody). Oznacz pH roztworu za pomocą papierka wskaźnikowego.

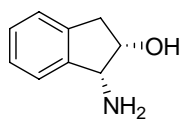
Próba 6. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)

Do roztworu uzyskanego w próbie 5 dodaj pięć kropli 2,5% roztworu FeCl₃.

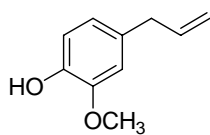
Wyniki

1. Zanotuj na arkuszu odpowiedzi, wyniki odpowiednich prób. W rubrykach „Test rozpuszczalności” wpisz „O” dla substancji rozpuszczalnych oraz „X” dla substancji nierozpuszczalnych. W rubrykach prób 2 - 4 i 6 wpisz (+) dla wyników pozytywnych oraz (-) dla wyników negatywnych. W rubryce “Próba 5 (pH)” wpisz *a*, *b* albo *n* dla wyników odpowiednio: kwaśnego („*a*” od ang. *acidic*), zasadowego („*b*” od ang. *basic*) i obojętnego („*n*” od ang. *neutral*).
2. Na podstawie wyników prób, spośród podanych niżej wzorów wybierz struktury odpowiadające badanym przez Ciebie związkom. Wpisz ich oznaczenia literowe we właściwe pola na arkuszu odpowiedzi.

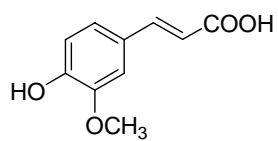
Mozliwe związki badane



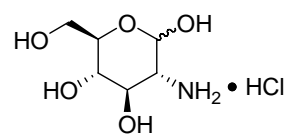
(A)



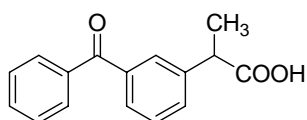
(E)



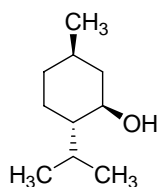
(F)



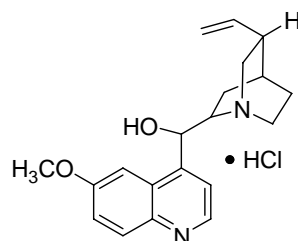
(G)



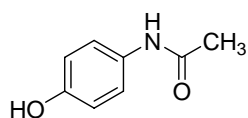
(K)



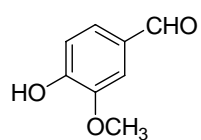
(M)



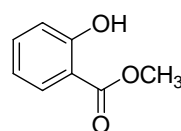
(Q)



(T)



(V)



(W)

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

1-1. Masa kropelki wody: $m = V\rho = [(4/3)\pi r^3]\rho = (4/3)\pi (0,5\times 10^{-6}\text{ m})^3 (1,0\text{ g/cm}^3)$
 $= 5,2\times 10^{-16}\text{ kg}$

Średnia energia kinetyczna w 27°C:

$$E_k = mv^2/2 = (5,2\times 10^{-16}\text{ kg})(0,51\times 10^{-2}\text{ m/s})^2/2$$
$$= 6,9\times 10^{-21}\text{ kg m}^2/\text{s}^2 = \mathbf{6,9 \times 10^{-21}\text{ J}}$$

1-2. Średnia energia kinetyczna atomu argonu jest równa średniej energii kinetycznej kropelki wody. E_k staje się równa zero w temp. -273°C .

Z liniowej zależności pokazanej na rysunku wynika, że $E_k = aT$ (T – temperatura absolutna), gdzie a oznacza wzrost energii kinetycznej atomu argonu na stopień.

$$a = E_k/T = 6,9\times 10^{-21}\text{ J}/(27+273\text{K}) = 2,3\times 10^{-23}\text{ J/K}$$

S : ciepło właściwe argonu; N : liczba atomów w 1 g argonu

$$S = 0,31\text{ J/g K} = a \times N$$

$$N = S/a = (0,31\text{ J/g K}) / (2,3\times 10^{-23}\text{ J/K})$$
$$= 1,4\times 10^{22}$$

Liczba Avogadra (N_A): Liczba atomów argonu w 40 g argonu

$$N_A = (40)(1,4\times 10^{22}) = \mathbf{5,6 \times 10^{23}}$$

Zadanie 2

2-1.

$$\text{masa typowej gwiazdy} = (4/3)(3,1)(7\times 10^8\text{ m})^3(1,4\text{ g}/10^{-6}\text{ m}^3) = 2\times 10^{33}\text{ g}$$

$$\text{masa protonów typowej gwiazdy} = (2\times 10^{33}\text{ g})(3/4 + 1/8) = 1,8\times 10^{33}\text{ g}$$

$$\text{liczba protonów typowej gwiazdy} = (1,8\times 10^{33}\text{ g})(6\times 10^{23}/\text{g}) = 1\times 10^{57}$$

$$\text{liczba protonów gwiazdnych we Wszechświecie} = (1\times 10^{57})(10^{23}) = \mathbf{1\times 10^{80}}$$

2-2.

$$\Delta E(2 \rightarrow 3) = C(1/4 - 1/9) = 0,1389 C \quad \lambda(2 \rightarrow 3) = 656,3 \text{ nm}$$

$$\Delta E(1 \rightarrow 2) = C(1/1 - 1/4) = 0,75 C$$

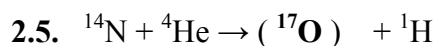
$$\lambda(1 \rightarrow 2) = (656,3)(0,1389/0,75) = 121,5 \text{ nm}$$

2-3. $T = (2,9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 1,215 \times 10^{-7} \text{ m} = 2,4 \times 10^4 \text{ K}$

2-4. .

$$\lambda = 3 \times 10^8 \text{ m} / 1,42 \times 10^9 = 0,21 \text{ m}$$

$$T = (2,9 \times 10^{-3} \text{ m K}) / 0,21 \text{ m} = 0,014 \text{ K}$$



(za poprawny uznaje się również zapis O-17 lub $^{17}_8\text{O}$)

Zadanie 3

3-1.

$$k_{\text{des}} = A \exp(-E_{\text{des}}/RT) \\ = (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(5 \times 10^{-32}) = 5 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1} \quad \text{w } T = 20 \text{ K}$$

Czas przebywania na powierzchni, $\tau_{\text{res}} = 1 / k_{\text{des}} = 2 \times 10^{19} \text{ s} = 6 \times 10^{11} \text{ lat}$

3-2.

Odległość, jaką ma przebyć cząsteczka: $x = \pi r = 300 \text{ nm}$.

$$k_{\text{mig}} = A \exp(-E_{\text{mig}}/RT) \\ = (1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(2 \times 10^{-16}) = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad \text{w } T = 20 \text{ K}$$

Średni czas między skokami migracyjnymi $\tau = 1 / k_{\text{mig}} = 5 \times 10^3 \text{ s}$

Czas potrzebny na pokonanie dystansu 300 nm

$$= (300 \text{ nm} / 0,3 \text{ nm}) \text{ skoków} \times (5 \times 10^3 \text{ s/skok}) = 5 \times 10^6 \text{ s} = 50 \text{ dni (odpowiedź (b))}$$

Alternatywne rozwiązanie może odwoływać się do modelu błędzenia losowego:

$t = \tau (x/d)^2 = 5 \times 10^9 \text{ s} = 160 \text{ lat}$. Prawidłową odpowiedzią pozostaje (b).

3-3.

$$k(20 \text{ K}) / k(300 \text{ K}) = \exp[(E/R) (1/T_1 - 1/T_2)]$$

$$= e^{-112} \approx \sim 10^{-49} \text{ (dla danej reakcji)}$$

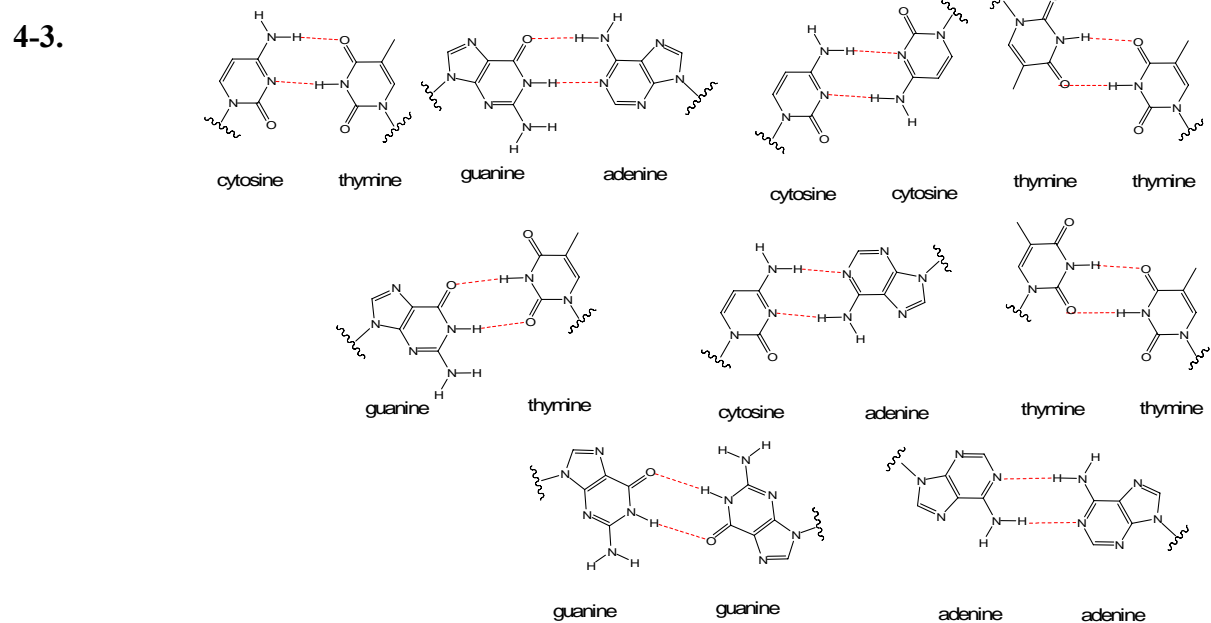
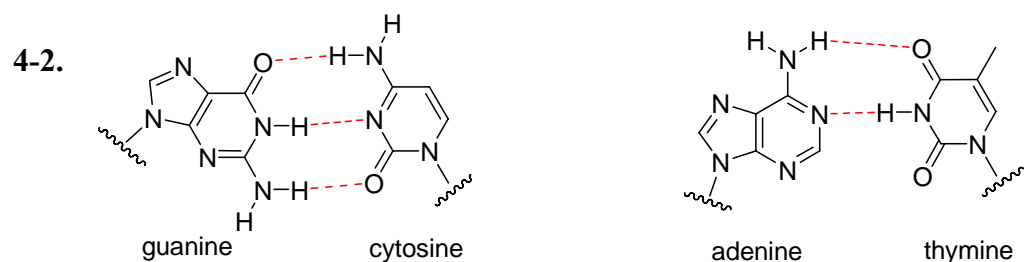
Szybkość tworzenia formaldehydu w temp. 20 K = $\sim 10^{-49}$ cząsteczek/(miejsce·s) = $\sim 10^{-42}$ cząsteczek/(miejsce·rok)

Zatem, reakcja praktycznie w ogóle nie zajdzie w czasie trwania Wszechświata (1×10^{10} lat).

3.4. Odpowiedzi (b, c)

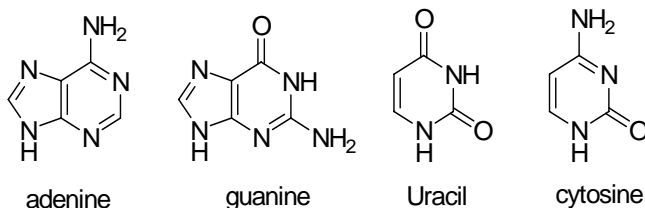
Zadanie 4

	H	P
Liczba atomów	(11,3)	1
Teoretyczny % mas.	(3,43)	



Za inne realne kombinacje (np. z jednym wiązaniem wodorowym) przyznawano punktację cząstkową.

4-4



HCN	(5)	(5)	(4)	(4)
H ₂ O	(0)	(1)	(2)	(1)

Zadanie 5

5-1. Pierwszy stopień dysocjacji wynosi 100%: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$, zatem

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

$$\text{Dla drugiego etapu dysocjacji: } [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = K_2 = 1,2 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$\text{Bilans masy: } [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \quad (2)$$

$$\text{Bilans ładunku: } [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

Stopień dysocjacji wzrasta z rozcieńczeniem:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0$$

$$\text{Zakładamy } [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z równania (1): $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 6 \times 10^4$ (drugi etap dysocjacji zachodzi niemal w 100 %)

$$[\text{HSO}_4^-] = 0$$

$$\text{Z równania (2): } [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Z równania (3): } [\text{H}^+] = (2 \times 10^{-7}) + 10^{-14}/[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 2,4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}; \quad (\text{pH} = 6,6)$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/(2,4 \times 10^{-7}) = 4,1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

Z równania (1): $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/K_2$
 $= (2,4 \times 10^{-7})(1,0 \times 10^{-7})/(1,2 \times 10^{-2}) = 2,0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$

Sprawdzamy bilans ładunku:

$$2,4 \times 10^{-7} \approx (2,0 \times 10^{-12}) + 2(1,0 \times 10^{-7}) + (4,1 \times 10^{-8})$$

Sprawdzamy bilans masy:

$$0 + 2,0 \times 10^{-12} + 1,0 \times 10^{-7} \approx 1,0 \times 10^{-7}$$

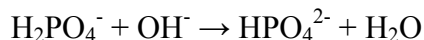
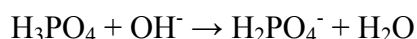
Liczba mmoli $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,85 \times 3,48 \text{ cm}^3 \times 1,69 \text{ g/cm}^3 \times 1 \text{ mol}/98,00 \text{ g} \times 1000 = 51,0$

Żądane pH jest wyższe od $\text{p}K_2$.

Mieszanina H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} w proporcji molowej 1:1 miałyby $\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,20$.

Jeśli pH ma wynosić 7,40, bufor musi zawierać więcej HPO_4^{2-} niż H_2PO_4^- .

Należy dodać taką ilość NaOH, aby przekształcić H_3PO_4 w H_2PO_4^- i następnie przekształcić odpowiednią ilość H_2PO_4^- w HPO_4^{2-} .



Objętość $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH potrzebna do przetworzenia H_3PO_4 w H_2PO_4^- wynosi:

$$51,0 \text{ mmol} / 0,80 \text{ mol dm}^{-3} = 63,75 \text{ cm}^3$$

Aby uzyskać $\text{pH} = 7,40$, potrzebujemy:



Początkowa ilość (mmol)	51,0	x	0	
Końcowa ilość (mmol)	51,0-x	0	x	

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$7,40 = 7,20 + \log \{x / (51,0-x)\}; x = 31,27 \text{ mmol}$$

Objętość NaOH potrzebna do przetworzenia 31,27 mmol wynosi :

$$31,27 \text{ mmol} / 0,80 \text{ mol dm}^{-3} = 39,09 \text{ cm}^3$$

Całkowita objętość NaOH = $63,75 + 39,09 = 102,84 \text{ cm}^3$, 103 cm^3

5-3.

$$pK = 3,52$$

$$pH = pK_a + \log ([A^-]/[HA])$$

$$[A^-]/[HA] = 10^{(pH-pK_a)}$$

$$\text{We krwi: } pH = 7,40, [A^-]/[HA] = 10^{(7,40-3,52)} = 7586$$

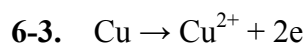
$$\text{Całkowita zawartość ASA} = 7586 + 1 = 7587$$

$$\text{W żołądku: } pH = 2,00, [A^-]/[HA] = 10^{(2,00-3,52)} = 3,02 \times 10^{-2}$$

$$\text{Całkowita zawartość ASA} = 1 + 3,02 \times 10^{-2} = 1,03$$

$$\text{Stosunek całkowitej zawartości aspiryny we krwi do zawartości w żołądku} = 7587/1,03 = 7400$$

Zadanie 6



6-4. Redukcja jonu sodu ma miejsce rzadko. Ma on wysoce ujemny potencjał redukcji -2.710 V.

Potencjał dla redukcji wody do wodoru jest ujemny (woda jest termodynamicznie bardzo trwała)

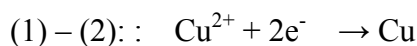
Nie jest on jednak tak ujemny jak potencjał redukcji jonu sodu i wynosi -0.830 V.

Redukcja zarówno jonów miedzi, jak i tlenu zachodzi z łatwością i oba potencjały redukcji są dodatnie. W rozważanym układzie reakcja odwrotna (utlenianie) ma miejsce na elektrodzie dodatniej. Miedź utlenia się wcześniej niż woda.

Potencjał redukcji jonu wodoru z definicji jest równy 0.000 V.



$$\begin{aligned} E^\circ &= (0,05916/n) \log K_{\text{sp}} \\ &= (0,05916/2) \log(4,79 \times 10^{-20}) \\ &= -0,5715 \text{ V} \end{aligned}$$



$$E_{-}^{\circ} = E_{+}^{\circ} - E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Zatem, } E_{+}^{\circ} = E_{-}^{\circ} + E^{\circ} = +0,34 + (-0,5715)$$

$$= -0,232 \text{ V}$$

6-7. Poniżej pH = 4,84 nie przejawia się wpływ Cu(OH)₂, ponieważ nie zachodzi jego wytrącanie.

Zatem:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 + (0,0592/2) \log [\text{Cu}^{2+}] \\ &= +0,340 + (0,0592/2) \log 0,100 \\ &= +0,340 - 0,0296 = +0,310 \text{ V} \end{aligned}$$

6-8. 1,00 g grafitu = 0,0833 mol węgla

6 moli węgla przypada na 1 mol litu; 1 g grafitu może wchłonąć 0,0139 mol litu

Dla wprowadzenia 1 mol litu potrzebne jest 96487 C.

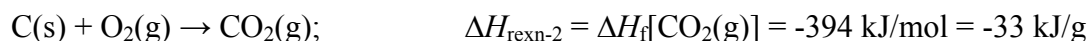
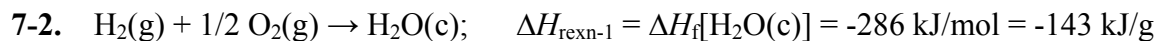
Zatem, 1 g grafitu wymaga ładunku $96487 \times 0,0139 = 1340 \text{ C}$

$$1340 \text{ C/g} = 1340 \text{ A s / g} = 1340 \times 1000 \text{ mA} \times (1 / 3600) \text{ h} = 372 \text{ mA h / g}$$

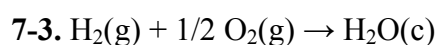
Zadanie 7

$$7-1. \quad n/V = P/RT = (80 \times 10^6 / 1,013 \times 10^5 \text{ atm}) / [(0,082 \text{ atm dm}^3/(\text{mol K}))(298\text{K})] = 32 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{Gęstość} = \text{masa/objętość} = d = 32 \times 2 \text{ g/dm}^3 = 64 \text{ kg/m}^3$$



$$(-\Delta H_{\text{rexn-1}}) / (-\Delta H_{\text{rexn-2}}) = 4,3 \quad \text{lub} \quad (-\Delta H_{\text{rexn-2}}) / (-\Delta H_{\text{rexn-1}}) = 0,2$$



$$\Delta H_c = -286 \text{ kJ/mol} = -143 \text{ kJ/g} = -143 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_c = 70 - 131 - 205/2 = -163,5 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G_c = -286 \text{ kJ/mol} + 298\text{K} \times 163,5 \text{ J/K/mol} = -237 \text{ kJ/mol} = -1,2 \times 10^5 \text{ kJ/kg}$$

$$(a) \text{ silnik elektryczny} \quad W_{\text{max}} = \Delta G_c \times 1 \text{ kg} = -1,2 \times 10^5 \text{ kJ}$$

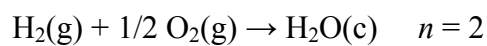
$$(b) \text{ silnik cieplny} \quad W_{\text{max}} = \text{wydajność} \times \Delta H_c \\ = (1 - 298/573) \times (-143 \times 10^3 \text{ kJ}) = -6,9 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$119 \times 10^3 \text{ kJ} = 1 \text{ W} \times t(\text{s})$$

$$t = 1,2 \times 10^8 \text{ s} = 3,3 \times 10^4 \text{ h} = 1,4 \times 10^3 \text{ dni} = 46 \text{ miesięcy} = 3,8 \text{ lat}$$

$$\Delta G = -nFE \quad n = \text{liczba elektronów zaangażowanych w reakcję redoks.}$$

$$F = 96,5 \text{ kC/mol}$$



$$E = -\Delta G/nF = 237 \text{ kJ/mol} / (2 \times 96,5 \text{ kC/mol}) = 1,23 \text{ V}$$

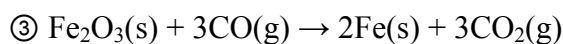
$$I = W/E = 0,81 \text{ A}$$

Zadanie 8.

8-1-1.

① C	② C	③ CO
-----	-----	------

8-1-2.



Z równań ① and ②:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) = (1/2)\{172,46 + (-393,51)\} = -110,525 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\textcircled{3}}^\circ = 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g}))$$

$$= 3 \times (-393,51) - (-824,2) - 3 \times (-110,525) = -24,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\textcircled{3}}^\circ = 2 \times 27,28 + 3 \times 213,74 - 87,4 - 3 \times 197,674 = 15,36 \text{ J/K}$$

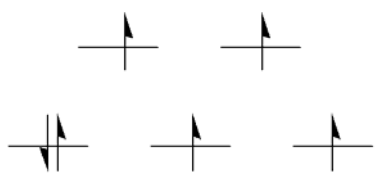
$$\Delta G_{\textcircled{3}}^\circ = \Delta H_{\textcircled{3}}^\circ - T \Delta S_{\textcircled{3}}^\circ = -24,8 \text{ kJ} - 15,36 \text{ J/K} \times 1 \text{ kJ/1000J} \times 1473,15 \text{ K} = -47,43 \text{ kJ}$$

$$K = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(47430 \text{ J}/(8,314 \text{ J/K} \times 1473,15 \text{ K}))} = 48$$

8-2-1. Jedna jednostka AB_2O_4 ma 4 ($= 1 + (1/4) \times 12$) dostępne miejsca oktaedryczne

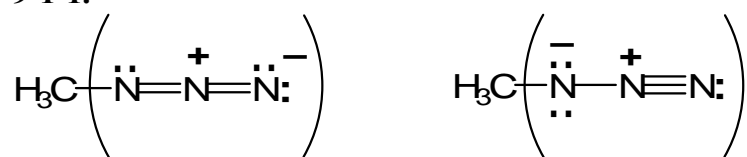
8-2-2. Ponieważ w tym przypadku jeden ściennie centrowany sześciąt w AB_2O_4 odpowiada jednej jednostce Fe_3O_4 , jedno miejsce tetraedryczne powinno być zajęte przez albo jeden jon Fe^{2+} (struktura normalnego spinelu) lub jeden jon Fe^{3+} (struktura odwróconego spinelu). Dlatego, w obu przypadkach, obliczenie prowadzi do $(1/8) \times 100\% = 12,5\%$ stopnia wypełnienia w dostępnych miejscach tetraedrycznych.

8-2-3.

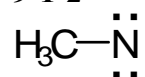


Zadanie 9.

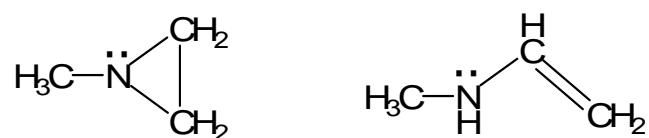
9-1-1.



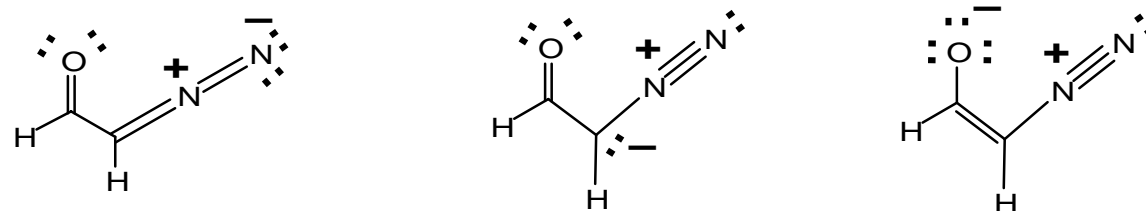
9-1-2



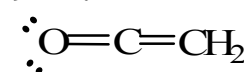
9-1-3.



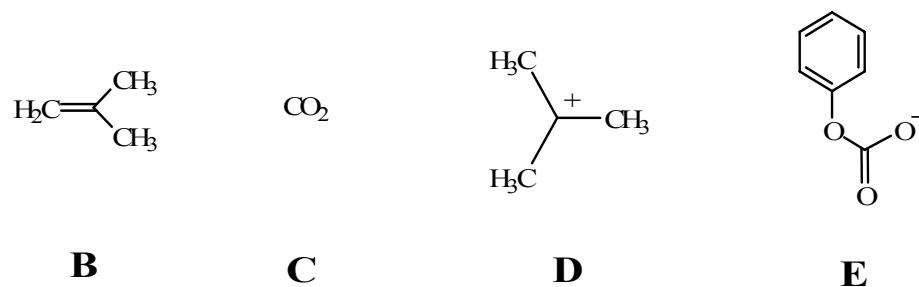
9-2-1



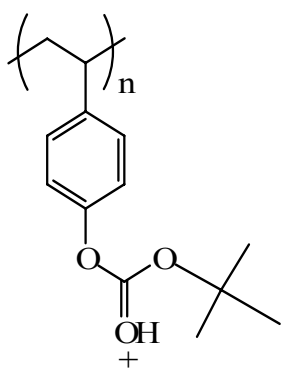
9-2-2.



9-3-1.



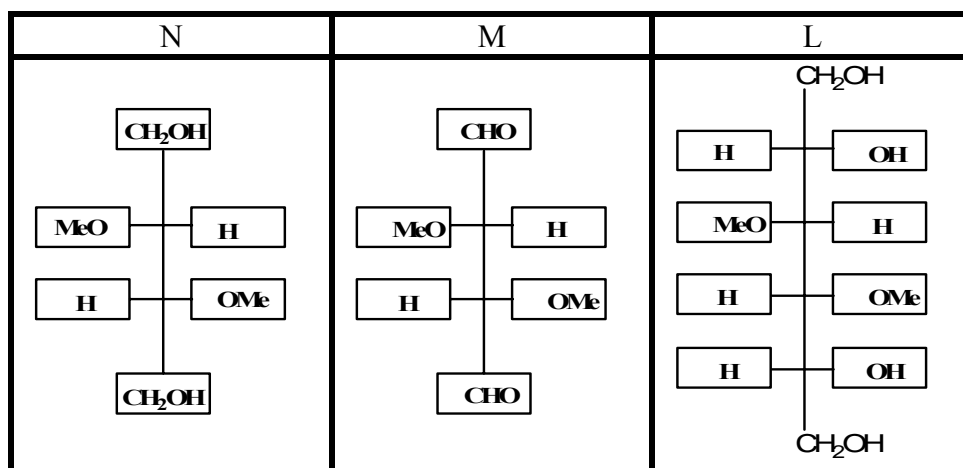
9-3-2.



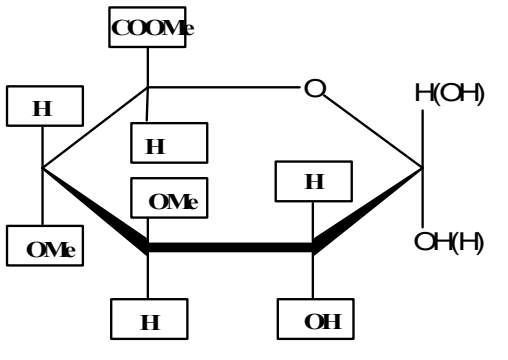
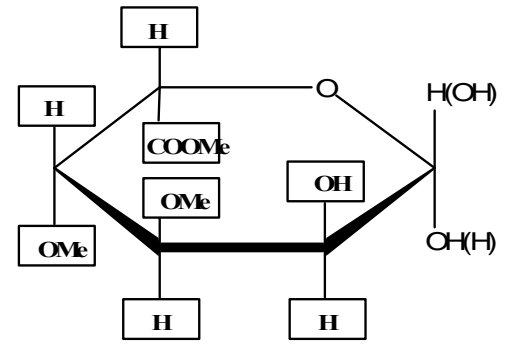
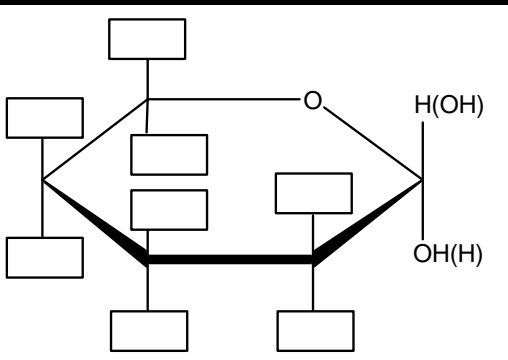
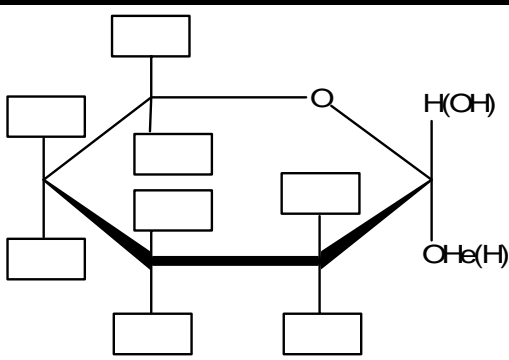
F

Zadanie 10.

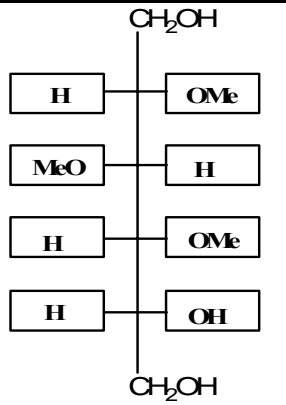
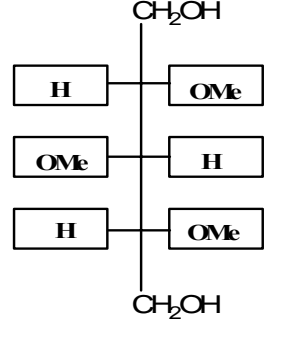
10-1.



10-2.

Liczba możliwych struktur	2
1	2
	
3	4
	

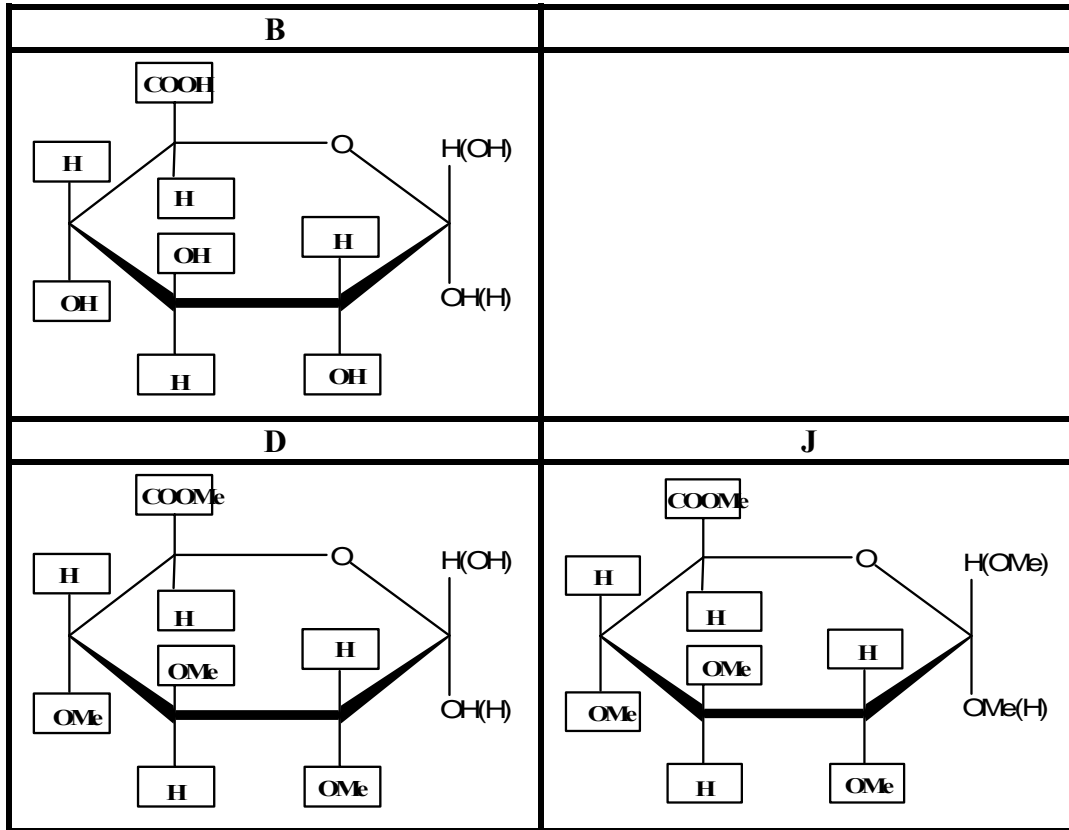
10-3

G	I
	

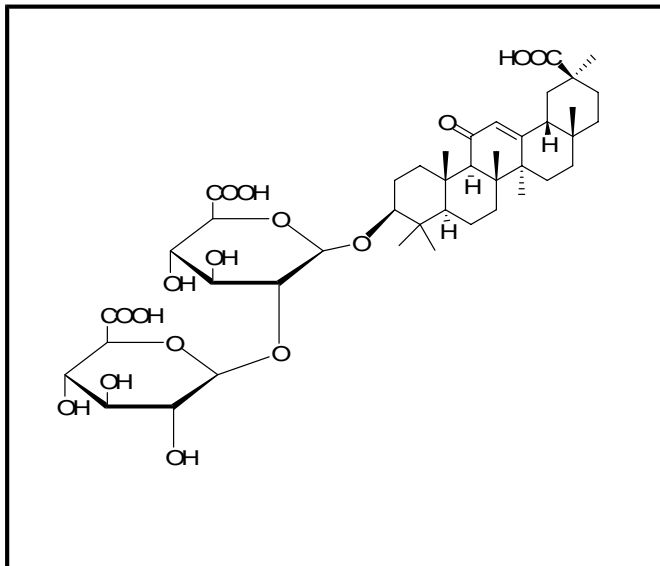
10-4

Wybrany wzór właściwy dla związku C (z tabeli w pkt. 10-2):
1

10-5



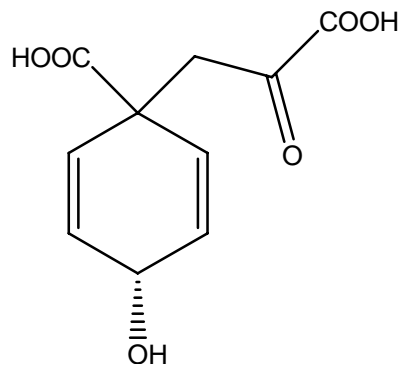
10-6



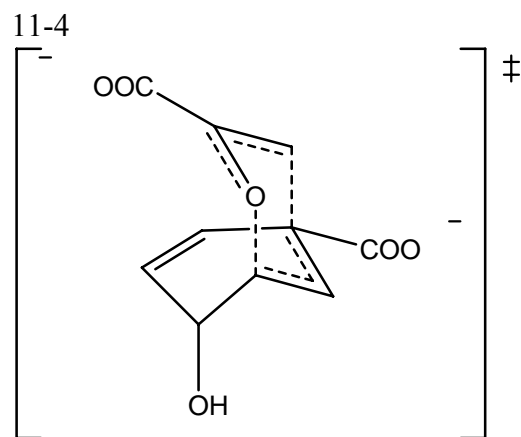
Zadanie 11.

11-1. Odp.: 3

11-2



11-3. Odp. a, c, d



Transition State

11-5

Do reakcji katalizowanych enzymatycznie można zastosować równanie Arrheniusa.

$$k_{\text{kat}}/k_{\text{niekat}} = A \exp(-E_{a, \text{kat}}/RT) / A \exp(-E_{a, \text{niekat}}/RT)$$

$$= \exp[-\Delta E_{a, \text{kat-niekat}}/RT]$$

$$= \exp[-\Delta E_{a, \text{kat-niekat}}(\text{J/mol}) / (2480 \text{ J/mol})] = 10^6$$

$$\text{Stąd } -\Delta E_{a, \text{kat-niekat}} = 34,300 \text{ J/mol}$$

$$k_{\text{niekat}, T}/k_{\text{niekat}, 298} = \exp(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{niekat}}/RT) / \exp(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{niekat}}/298R)$$

$$= \exp[(-\Delta H^{\ddagger}_{\text{niekat}}/R)(1/T - 1/298)]$$

$$\ln(k_{\text{niekat}, T}/k_{\text{niekat}, 298}) = 13,8 = [(-86900/8,32)(1/T - 1/298)]$$

Stąd $T = 491 \text{ K}$ albo 218°C

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Zadanie laboratoryjne 1

1-1. Pomiary absorbancji dla roztworów R, B i MD należało przeprowadzić w zakresie 470 – 650 nm, w odstępach co 20 nm. Maksima absorbancji czystych składników R i B wypadały przy długościach fal równych, odpowiednio, 510 nm i 590 nm. Wyznaczone na podstawie prawa Lamberta-Beera molowe współczynniki absorbancji $\varepsilon = A/lc$ wynosiły, odpowiednio (w zaokrągleniu): $\varepsilon_{R,510 \text{ nm}} = 30700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{B,510 \text{ nm}} = 23900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{R,590 \text{ nm}} = 500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{B,590 \text{ nm}} = 83400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dla tych długości fal należy ułożyć układ 2 równań z 2 niewiadomymi (c_R , c_B), gdzie długość drogi optycznej $l = 1 \text{ cm}$:

$$A_{510} = (\varepsilon_{R,510 \text{ nm}} \times c_R + \varepsilon_{B,510 \text{ nm}} \times c_B)l$$

$$A_{590} = (\varepsilon_{R,590 \text{ nm}} \times c_R + \varepsilon_{B,590 \text{ nm}} \times c_B)l$$

Przykładowe stężenia barwników w mieszaninie to: $c_R = 2,35 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_B = 2,78 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Maksymalną ocenę zawodnik uzyskiwał za błąd nie większy od 2 %, zero punktów – za błąd większy niż 10% (pomiędzy 2% i 10% zależność między błędem a liczbą punktów miała charakter liniowy, ta zasada obowiązywała w relacji między wielkością błędu i oceną także w pozostałych zadaniach laboratoryjnych).

1-2. Główna trudność eksperymentalna polegała na prawidłowym rozdzieleniu chromatograficznym mieszaniny. Prawidłowa krzywa wzorcowa, sporządzona dla $\lambda = 510 \text{ nm}$, powinna mieć przebieg liniowy w zakresie stężeń od 0 do ok. $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ R. Odczytane z wykresu stężenie R w eluacie nagradzano maksymalną ocenę, jeśli błąd nie przekroczył 5%, powyżej 10 % błędu przyznawano 0 punktów. **Uwaga: przyszli zawodnicy powinni wziąć pod uwagę, że w ocenie jakości wykresu brano pod uwagę nie tylko jego przebieg, ale i wyraźne oznaczenie punktów oraz dokładny opis osi – z oznaczeniami i jednostkami**

odkładanych wielkości ! Liczbowa wartość stopnia odzyskania R w eluacie nie była oceniana, punktowano jedynie wykonanie obliczeń.

Zadanie laboratoryjne 2

2-1. Głównym źródłem trudności eksperymentalnych było miareczkowanie z użyciem rozcieńczonego roztworu NaOH, a konkretnie prawidłowe uchwycenie punktu końcowego. Praktyka takich miareczkowań wykracza poza standardowe przygotowanie zawodników do zadań laboratoryjnych. Objętość roztworu NaOH na miareczkowanie próbki wody powinna wynosić 0,2 – 0,4 cm³. Nastawianie miana roztworu NaOH powinno prowadzić do stężenia = $1,95 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. Maksymalną ocenę zawodnik uzyskiwał za błąd mieszczący się w granicach 2 %, a zero punktów – za błąd przekraczający 5%. Przykładowy skład analizowanej próbki kwasów przedstawiał się następująco: AA + SA = $1,76 \times 10^{-5}$ mol/cm³. Tolerancja błędu była taka sama jak dla nastawiania miana NaOH.

2-2. Podobnie jak w zadaniu 1, głównym problemem było dokładne przeprowadzenie rozdziału chromatograficznego. Prawidłowy wykres ilości wymytego kwasu powinien składać się z 2 pików – pierwszego, ostrego, o maksimum przypadającym dla 3 porcji eluatu, odpowiadającego kwasowi AA oraz drugiego pik, odpowiadającego kwasowi SA – płaskiego, rozmytego, którego rozciągnięte maksimum rozwijało się w zakresie próbek: 10 - 12. Przykładowe wartości ilości moli wymytych kwasów: AA = $1,23 \times 10^{-2}$ mmol, SA = $0,52 \times 10^{-2}$ mmol. W przypadku kwasu AA maksymalną ocenę przyznawano za błąd nie większy niż 3 %, a zero punktów – za błąd większy niż 10 %. W przypadku kwasu SA analogiczne granice błędu wynosiły, odpowiednio, 10 % i 20 %. Obliczenia molowego udziału AA w roztworze ostatecznie nie były oceniane.

Zadanie laboratoryjne 3

3.1. Wyniki prób

Substancje badane		U-1	U-2	U-3	U-4	U-5	U-6	U-7
Próba								
Test rozpuszczalności	CH ₃ CN	O	O	O	O	O	X	O
	1M HCl	X	X	O	X	X	O	O
	woda	X	X	O	X	X	O	X
	1M NaOH	X	O	X	O	O	O	X
Próba 2 (DNPH)		-	-	-	-	+	-	-
Próba 3 (CAN)		+	-	-	+	+	+	+
Próba 4 (KMnO ₄)		-	-	+	+	+	-	+
Próba 5 (pH)		n	a	n	a	a	a	b
Próba 6 (FeCl ₃)		-	-	-	+	+	-	-

3.2. Identyfikacja badanych związków

U-1	U-2	U-3	U-4	U-5	U-6	U-7
M	K	Q	F	V	G	A

Pozostałych związków (E, T i W) nie było w badanych próbkach; należało je wyeliminować na podstawie wyników wykonanych prób rozpuszczalności i reakcji chemicznych.