



ZADANIA TEORETYCZNE

Stale i przydatne wzory

Stała gazowa $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Stała Avogadry $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Stałe Plancka $h = 6,626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$\hbar = 1,055\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Prędkość światła $c = 3,00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Zasada nieoznaczoności	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
Energia Gibbsa fazy skondensowanej pod ciśnieniem p	$G = pV + \text{const}$
Nadmiarowe ciśnienie spowodowane napięciem powierzchniowym	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
Zależność między stałą równowagi i energią Gibbsa	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
Energia Gibbsa w stałej temperaturze	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Izoterma reakcji chemicznej	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$ <p style="text-align: center;">iloczyn $c(\text{produkt})$</p> gdzie $Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{iloczyn } c(\text{substraty})}$
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
Ciśnienie osmotyczne roztworu	$p = c RT$
Prawo Beera- Lamberta	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{cylinder}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{kula}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{kula}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

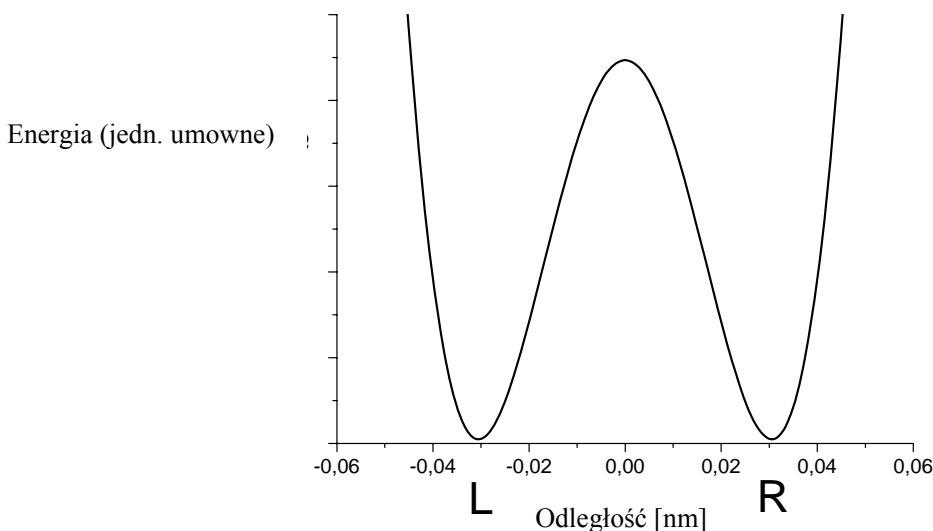
Zadanie 1. Tunelowanie protonu

Tunelowanie protonu przez barierę energetyczną jest ważnym procesem, który można zaobserwować w wielu złożonych związkach zawierających wiązania wodorowe (DNA, białka, itd.). Propanodial (aldehyd malonowy) jest jedną z najprostszych cząsteczek, w których może wystąpić wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu.

1.1.1 Narysuj skrócony wzór strukturalny cząsteczki propanodialelu oraz wzory strukturalne jego dwóch izomerów, które mogą istnieć w stanie równowagi z propanodiałem.

1.1.2 W roztworze wodnym propanodial jest słabym kwasem, którego moc jest porównywalna z mocą kwasu octowego. Wskaż kwaśny atom wodoru. Wyjaśnij jego kwasowy charakter (wybierz jedną z wersji zawartą w Arkuszu Odpowiedzi).

Poniższy wykres przedstawia profil energetyczny dla wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu (zależność energii od odległości, na której porusza się proton (w nm)). Krzywa zmian energii ma postać symetrycznej, podwójnej studni potencjału.

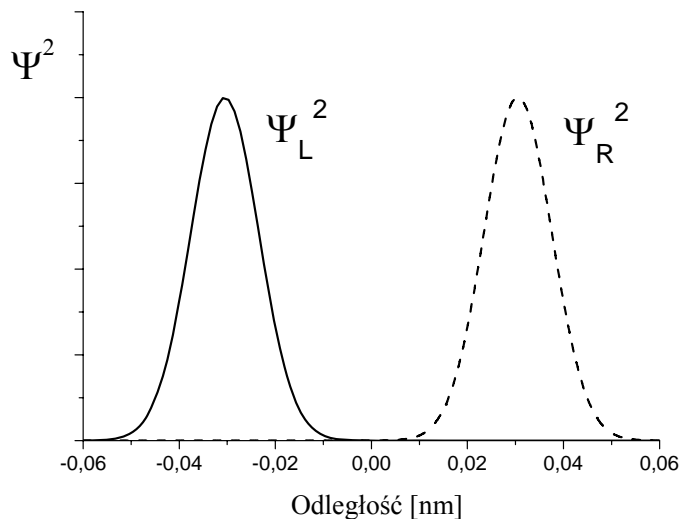


1.2.1 Narysuj struktury odpowiadające dwóm minimum tej krzywej.

Proton ulega delokalizacji między dwoma atomami i oscyluje między dwoma minimumami L i R z prędkością kątową $\omega = 6.48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Gęstość prawdopodobieństwa dla protonu zależy od czasu w sposób opisany zależnością:

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right],$$

w której funkcje falowe $\Psi_L(x)$ i $\Psi_R(x)$ opisują proton zlokalizowany, odpowiednio, w lewej i prawej studni potencjału.



1.3.1 Napisz wyrażenia na gęstość prawdopodobieństwa dla trzech czasów: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Narysuj wykresy tych trzech funkcji.

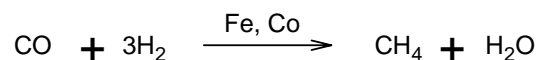
1.3.2 Bez wykonywania obliczeń, wyznacz prawdopodobieństwo znalezienia protonu w lewej studni, dla $t = \pi/(2\omega)$

1.3.3 Ile czasu jest potrzebne, aby proton przesunął się z jednej studni potencjału do drugiej? Jaka jest średnia prędkość protonu w trakcie tego przeniesienia?

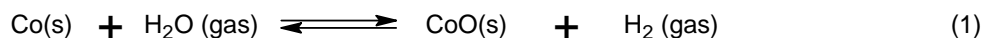
1.3.4 Na podstawie krzywej zmian energii oszacuj niepewność położenia protonu tworzącego wiązania wodorowe. Oszacuj minimalną niepewność szybkości protonu. Porównaj tę wartość z wartością otrzymaną w p. 1.3.3 i sformułuj wniosek odnośnie do tunelowania protonu (wybierz jedną z wersji w Arkuszu Odpowiedzi).

Zadanie 2. Nanochemia

Metale podgrupy żelazowców są wydajnymi katalizatorami uwodorniania CO (reakcja Fischera-Tropscha):



Katalizator (np. kobalt) jest często stosowany w formie stałych nanocząstek o strukturze kulistej (Rys. 1). Zmniejszenie rozmiarów katalizatora znacznie podwyższa jego aktywność katalityczną. Zachodzi jednak niepożądana reakcja uboczna, polegająca na utlenianiu katalizatora.



W naczyniu reakcyjnym powstaje wtedy stały tlenek kobaltu (nie mający struktury nanocząsteczkowej, czyli „objętościowy”, ang. „bulk”) Powoduje to nieodwracalną utratę masy katalizatora. Stały tlenek kobaltu może także osadzać się na powierzchni Co(s). W tym przypadku wokół powierzchni katalizatora tworzy się nowa kulista warstwa (p. rys. 2) i aktywność katalityczna obniża się.

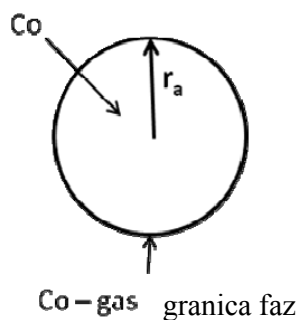


Fig. 1

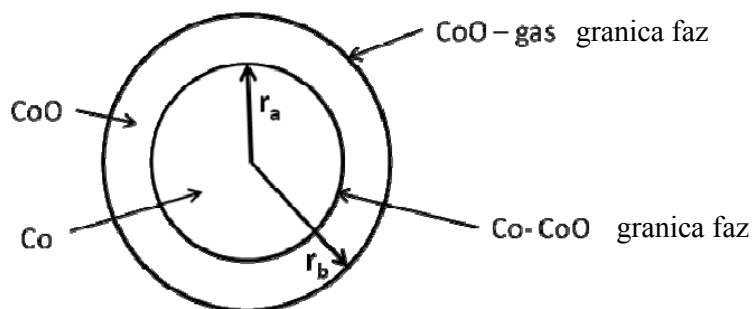


Fig. 2

Rozważmy, jak tworzenie nanocząstek wpływa na stan równowagi reakcji (1).

Pożyteczne jest równanie:

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1.1 Oblicz standardową zmianę swobodnej energii Gibbsa $\Delta_r G^0(1)$ i stałą równowagi dla reakcji (1) w temp. $T = 500 \text{ K}$.

2.1.2 Oblicz stałą równowagi reakcji (1) w przypadku, gdy katalizator kobaltowy jest rozproszony w postaci kulistych cząstek (rys. 1) o promieniu:

(a) 10^{-8} m,

(b) 10^{-9} m.

Napięcie powierzchniowe na granicy faz Co-gaz wynosi $0,16 \text{ J/m}^2$. CoO tworzy fazę objętościową.

Mieszaninę gazów zaangażowanych w reakcję Fischera-Tropscha (CO, CH₄, H₂, H₂O) umieszczono w naczyniu reakcyjnym, zawierającym katalizator kobaltowy. Całkowite ciśnienie wynosiło $p = 1 \text{ bar}$, a temperatura była równa $T = 500 \text{ K}$. Ułamek molowy wodoru (w %) w tej mieszaninie wynosi 0.15%.

2.2.1 Dla jakiej minimalnej wartości ułamka molowego wody (%) w mieszaninie gazów możliwe staje się niepożądane, spontaniczne utlenianie katalizatora, prowadzące do pojawienia się w układzie stałego, objętościowego CoO? Załóż, że katalizator kobaltowy jest w formie:

(a) fazy objętościowej

(b) kulistych nanocząstek o $r_a = 1 \text{ nm}$ (Fig. 1).

2.2.2 Który wariant postępowania sugerowałbyś, aby ochronić nanocząstki Co przed samorzutnym utlenianiem, z utworzeniem objętościowego CoO, dla stałego stosunku $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ i stałej temperatury:

(a) zwiększyć r_a ;

(b) zmniejszyć r_a ;

(c) zmiana r_a nie wywołuje żadnego efektu.

Załóż teraz, że stały tlenek kobaltu tworzy kulistą warstwę wokół nanocząstki kobaltu. W tym przypadku nanocząstka zawiera zarówno substrat (Co), jak i produkt (CoO) (rys. 2).

W poniższych zadaniach oznacz napięcia powierzchniowe jako $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, promienie jako r_a , r_b , objętości molowe jako $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$.

2.3.1 Napisz wyrażenie na standardową molową energię Gibbsa dla CoO.

2.3.2 Napisz wyrażenie na standardową molową energię Gibbsa dla Co.

Wskazówka. Jeśli nanocząstkę otaczają dwie kuliste granice faz, nadmiarowe ciśnienie w jej środku dane jest zależnością (in = w środku, ex = na zewnątrz):

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i oznaczają, odpowiednio, promień i napięcie powierzchniowe na i -tej sferycznej granicy faz.

2.3.3 Wyraż standardową energię Gibbsa reakcji (1) $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ poprzez $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ oraz $\Delta_r G^0(1)$.

2.3.4 Kiedy rozpoczyna się samorzutne utlenianie Co, promienie dwóch warstw w nanocząstce (Fig. 2) są niemal równe, $r_a = r_b = r_0$, a także $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Załóż, że $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. Który wykres w Arkuszu Odpowiedzi poprawnie opisuje zależność $\Delta_r G^0(1, r_0)$ od r_0 ?

2.3.5 Który wariant postępowania sugerowałbyś, aby ochronić nanocząstki Co przed samorzutnym tworzeniem zewnętrznej warstwy CoO, dla stałego stosunku $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ i stałej temperatury:

a) zwiększenie r_0

b) zmniejszenie r_0

c) zmiana r_0 nie wywoła żadnego efektu.

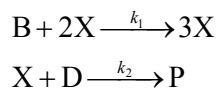
Dane:

Substancja	ρ , g/cm ³	$\Delta_f G_{500}^\circ$, kJ/mol
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gas)		-219.1

Zadanie 3. Niestabilne reakcje chemiczne

Wiele reakcji chemicznych wykazuje niestabilne zachowanie kinetyczne. W zależności od warunków (stężeń i temperatury) reakcje takie mogą przebiegać na różne sposoby: wykazywać stabilność, zachowanie oscylacyjne lub chaotyczne. Większość takich reakcji zawiera autokatalityczne etapy elementarne.

Rozważ prosty mechanizm reakcji z etapem autokatalitycznym:



(B i D są substratami, X jest formą przejściową, a P jest produktem).

3.1.1 Napisz sumaryczne równanie reakcji dla tego dwuetapowego mechanizmu. Napisz równanie kinetyczne dla X.

3.1.2 Wyznacz równanie kinetyczne na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego. Określ rzędy reakcji:

(i) rząd cząstkowy względem B;

(ii) rząd cząstkowy względem D;

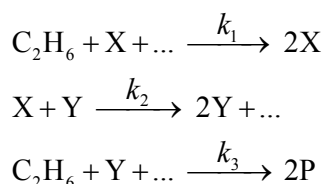
(iii) całkowity rząd reakcji.

Niech reakcja przebiega w układzie otwartym, do którego substraty B i D dodawane są w sposób ciągły, tak że ich stężenia utrzymywane są na stałym poziomie i równe sobie: $[B] = [D] = \text{const}$.

3.2.1 Bez rozwiązywania równania kinetycznego narysuj przebieg krzywej kinetycznej $[X](t)$ dla przypadków: 1) $[X]_0 > k_2/k_1$; 2) $[X]_0 < k_2/k_1$.

3.2.2 Bez rozwiązywania równania kinetycznego narysuj przebieg krzywej kinetycznej $[X](t)$ dla przypadku, gdy reakcja przebiega w układzie zamkniętym, dla stężeń początkowych: $[B]_0 = [D]_0$, $[X]_0 > k_2/k_1$.

O wiele bardziej złożone zachowanie kinetyczne jest możliwe dla reakcji przebiegających z udziałem kilku form przejściowych. Rozważmy uproszczony mechanizm reakcji zimnego spalania etanu w tlenie:



W odpowiednich warunkach reakcja ta wykazuje zachowanie oscylacyjne.

Formami przejściowymi są: nadtlenuk $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oraz aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; P jest trwałym produktem.

3.3.1 Zidentyfikuj X, Y i P. Wypełnij puste pola w mechanizmie reakcji.

Zachowanie niestabilnych reakcji jest często kontrolowane przez temperaturę, która wpływa na stałe szybkości. W powyższym mechanizmie reakcji utleniania oscylacje stężeń są możliwe wyłącznie, gdy $k_1 \geq k_2$. Poniżej podane są eksperymentalnie wyznaczone parametry równania Arrheniusa:

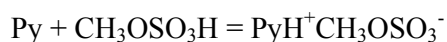
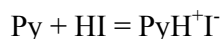
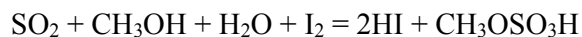
Etap	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90

2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100
---	---------------------	-----

3.4.1 Jaka jest najwyższa wartość temperatury, dla której możliwe jest zachowanie oscylacyjne? Pokaż sposób prowadzenia obliczeń.

Zadanie 4. Oznaczanie wody za pomocą miareczkowania metodą Fischera

Oznaczanie wody klasyczną metodą Fischera polega na miareczkowaniu próbki roztworu (lub zawiesiny) w metanolu, za pomocą metanolowego roztworu jodu, zawierającego także nadmiar SO_2 i pirydyny ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py), czyli odczynnika Fischera. W czasie miareczkowania zachodzą następujące reakcje:



Zawartość jodu wyrażana jest zwykle jako liczba mg wody reagującej z 1 ml roztworu titranta (wartość ta będzie odtąd oznaczana literą T , mg/ml), która jest równoważna masie wody (mg) reagującej z 1.00 ml roztworu jodu. Wartość T wyznacza się eksperymentalnie za pomocą miareczkowania próbki o znanej zawartości wody. Próbką może być, np. uwodniony związek lub standardowy roztwór wody w metanolu. W tym ostatnim przypadku należy wziąć pod uwagę, że sam metanol może zawierać pewną ilość wody.

We wszystkich obliczeniach użyj mas atomowych wyrażonych z dokładnością do 2 cyfr dziesiętnych.

4.1. Niekiedy miareczkowanie wody prowadzi się w środowisku pirydyny, zamiast metanolu.

Jaki przebieg miałyby wtedy reakcja I_2 z SO_2 i H_2O ? Napisz uzgodnione równanie reakcji.

Oblicz wartości T roztworu jodu w każdym z następujących przypadków:

4.2.1. Do zmiareczkowania 1,352 g dwuwodnego winianu sodu $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ zużyto 12,20 ml roztworu odczynnika Fischera.

4.2.2. Znaną ilość wody (21,537 g) umieszczono w kolbie miarowej o poj. 1,000 l, którą dopełniono do kreski metanolem. Na zmiareczkowanie 10,00 ml otrzymanego roztworu zużyto 22,70 ml odczynnika Fischera, podczas gdy na miareczkowanie 25,00 ml metanolu zużyto 2,20 ml roztworu odczynnika Fischera.

4.2.3. 5,624 g wody rozcieńczono metanolem do całkowitej objętości 1,000 l (roztwór **A**); 22,45 ml tego roztworu zużyto do zmiareczkowania 15,00 ml odczynnika Fischera (roztwór **B**).

Następnie zmieszano 25,00 ml metanolu (z tego samego źródła, z którego pobrano metanol do przygotowania roztworu **A**) oraz 10,00 ml roztworu **B** i powstałą mieszaninę miareczkowano roztworem **A**. Zużyto 10,79 ml roztworu **A**.

4.3. Niedoświadczony analityk próbował oznaczyć zawartość wody w próbce CaO , za pomocą odczynnika Fischera. Napisz równanie(-a) reakcji pokazujące możliwe źródła błędu.

Na zmiareczkowanie 0,6387 g uwodnionego związku $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, zużyto 10,59 ml roztworu jodu ($T = 15,46$ mg/ml).

4.4.1. Jaka(-ie) inna(-e) reakcja(-e), poza podanymi w treści zadania, może(-ga) zachodzić w trakcie tego miareczkowania? Napisz równania dwóch takich reakcji.

4.4.2. Napisz równanie sumarycznej reakcji $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ z odczynnikiem Fischera.

4.4.3. Oblicz skład hydratu $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($x =$ liczba całkowita).

Zadanie 5. Tajemnicza mieszanina (zabawa w chowanego w chemii organicznej)

Mieszaninę **X** zawierającą równomolowe ilości trzech bezbarwnych cieczy organicznych **A**, **B** i **C** potraktowano, ogrzewając, wodą z kroplą kwasu solnego i otrzymano, po oddzieleniu od wody, mieszaninę kwasu octowego i etanolu w stosunku molowym 1:2, bez żadnych innych składników. Do tej mieszaniny po hydrolizie dodano katalityczne ilości (1-2 krople) stężonego kwasu siarkowego i po długotrwałym ogrzewaniu (do wrzenia pod chłodnicą zwrotną) otrzymano z wydajnością 85% związek **D**, lotną cieczą o przyjemnym zapachu. Związek **D** nie jest identyczny z żadnym ze związków **A**, **B** ani **C**.

5.1.1 *Narysuj wzór strukturalny związku **D**.*

5.1.2 *Do jakiej klasy związków organicznych należy **D**? Wybierz właściwy wariant spośród możliwości podanych w Arkuszu Odpowiedzi.*

5.1.3 *Wydajność związku **D** nie przekracza 85% nawet wtedy, gdy ogrzewanie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną trwa dwa razy dłużej. Oblicz oczekiwaną wydajność związku **D** w przypadku użycia mieszaniny etanolu i kwasu octowego w stosunku molowym 1:1. Przyjmij że: a) objętości nie zmieniają się podczas reakcji; b) wszystkie czynniki związane z przebiegiem reakcji, takie jak efekty rozpuszczalnikowe, nieaddytywność objętości, zmiany temperatury itp. można zaniedbać. Jeśli nie potrafisz przeprowadzić ilościowego oszacowania, to zaznacz czy wydajność będzie: a) taka sama (85%); b) większa niż 85%; c) mniejsza niż 85%.*

Widma ^1H NMR związków **A**, **B** i **C** wyglądają bardzo podobnie, każde wykazuje singlet, tryplet i kwartet o stosunku integralnej intensywności równym 1:3:2.

Tę samą mieszaninę **X** poddano hydrolizie zasadowej. Związek **A** pozostał niezmienny i został oddzielony. W wyniku zakwaszenia i krótkiego ogrzania do wrzenia

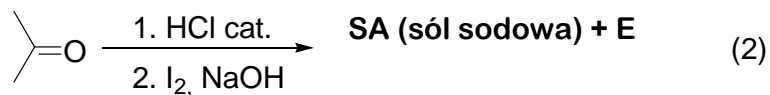
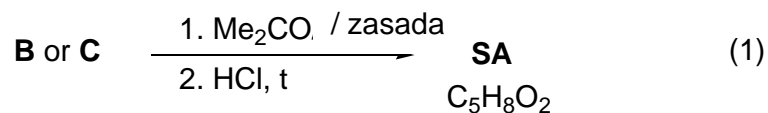
pozostałego roztworu utworzyła się mieszanina kwasu octowego i etanolu w stosunku molowym 2:3 oraz wydzielął się gaz.

3,92 g mieszaniny **X** rozpuszczono w eterze dietylowym i poddano wodorowaniu w obecności katalizatora palladowego na węglu. Zużycie wodoru wyniosło 0,448 l (warunki standardowe), ale po reakcji związku **A** i **C** wyizolowano w postaci niezmienionej (odzyskano 3,22 g mieszaniny). Zarazem, ani **B**, ani jakiegokolwiek inne związki organiczne, z wyjątkiem eteru dietylowego, nie zostały zidentyfikowane po tym wodorowaniu.

5.2.1 Ustal i narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B** i **C**.

5.2.2 Jakie związki pośrednie tworzą się podczas kwasowej hydrolizy związku **C** oraz zasadowej hydrolizy związku **B**.

W wyniku reakcji zarówno związku **B**, jak i **C** z acetonem (w obecności zasady), po zakwaszeniu rozcieńczonym HCl, pod wpływem lekkiego ogrzewania powstaje ten sam produkt: kwas senecjowy (**SA**), związek powszechnie występujący w przyrodzie. Alternatywnie, kwas senecjowy można otrzymać z acetonu w wyniku reakcji ze stężonym HCl i następnie po utlenianiu produktu pośredniego jodem w roztworze zasadowym. W wyniku tej ostatniej reakcji, oprócz soli sodowej kwasu senecjowego, powstaje intensywnie żółty osad związku **E** (patrz Schemat 2).



5.3.1 Ustal wzór strukturalny kwasu senecjowego i narysuj schemat reakcji prowadzący do soli sodowej **SA** z acetonu.

5.3.2 Podaj wzór związku E.

Zadanie 6. Krzemiany jako podstawowy składnik skorupy ziemskiej

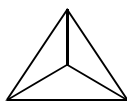
Krzemionka i związki od niej pochodzące, krzemiany, stanowią ok. 90 % substancji tworzących skorupę ziemską. Krzemionka daje początek pięknemu materiałowi – szkłu. Nikt nie wie dokładnie, jak wynaleziono szkło. Szeroko znana jest legenda o marynarzach fenickich, którzy przypadkowo stopili piasek na plaży z sodą kalcynowaną. Prawdopodobnie oni też odkryli tajemnicę “szkła wodnego” (LGL) – metakrzemianu sodu (Na_2SiO_3), rozpuszczalnego w wodzie.

6.1.1 Roztwór LGL stosowano dawniej jako klej biurowy. Zapisz jonowo równanie reakcji wyjaśniające zdolność LGL do zestalania się na powietrzu.

Hydroliza LGL w wodzie pozwala na otrzymanie koloidalnego roztworu kwasu krzemowego.

6.1.2. Uzupełnij Tabelę w Arkuszu Odpowiedzi. Napisz jonowo równania reakcji, odpowiadające procesom wymienionym w Tabeli. Dla każdego procesu zaznacz pole “Yes”, jeśli wywołuje on zmiany pH. W przeciwnym wypadku zaznacz pole „No”.

Struktura form występujących w wodnych roztworach krzemianów jest dość złożona. Aczkolwiek można wyróżnić główny element strukturalny wszystkich tych form – ortokrzemianowy czworościan (tetraedr) (SiO_4^{4-} , **1**):



(1)

Dla jonu $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ istniejącego w wodnym roztworze krzemianów:

6.2.1 Wyznacz wartość ładunku (n).

6.2.2 Wyznacz liczbę atomów tlenu tworzących wiązania mostkowe między sąsiednimi tetraedrami.

6.2.3 Narysuj jego strukturę łącząc razem kilka tetraedrów (**1**). Weź pod uwagę, że sąsiednie tetraedry mają jeden wspólny wierzchołek.

Monowarstwy obdarzone ładunkiem, o składzie $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$, występują w kaolinicie (glinie).

6.2.4 Używając tego samego sposobu postępowania, jak w podpunktach **6.2.1-6.2.3**, narysuj fragment struktury warstwowej, wytworzony z połączenia 16 tetraedrów (**1**). Zauważ, że 10 tetraedrów ma wspólne wierzchołki z dwoma sąsiednimi, a pozostałe 6 ma wspólne wierzchołki z 3 sąsiednimi.

Gdy do roztworu LGL doda się soli metali przejściowych zaczynają się tworzyć fantazyjne “drzewka” zabarwione odpowiednio do rodzaju dodanej soli metalu przejściowego. Kryształy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wytwarzają “drzewka” koloru niebieskiego, a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tworzy “drzewka” zielone.

6.3.1 Wyznacz pH 0.1 M wodnego roztworu siarczanu miedzi w 25°C, zakładając, że jego hydroliza przebiega tylko w małym stopniu. Użyj wartości pierwszej kwasowej stałej dysocjacji wynoszącej dla $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $K_a^1 = 1 \cdot 10^{-7}$ M.

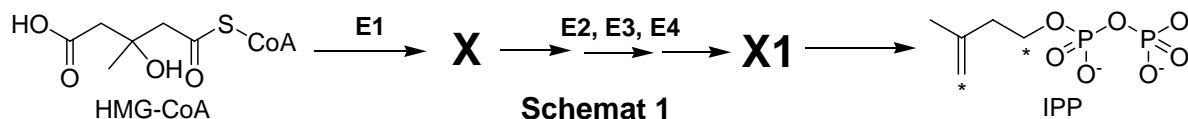
6.3.2 Zapisz równanie reakcji pomiędzy wodnym roztworem CuSO_4 i metakrzemianem sodu (LGL). Uwzględnij wartości pH wodnych roztworów tych soli.

Zadanie 7. Miażdżycza tętnic a produkty pośrednie biosyntezy

cholesterolu

Cholesterol jest lipidem rozpowszechnionym w organizmach żywych. Zaburzenia jego metabolizmu prowadzą do miażdżycy tętnic i podobnych potencjalnie śmiertelnych chorób.

Substancje **X** i **Y** stanowią dwa kluczowe związki pośrednie w biosyntezie cholesterolu u zwierząt. **X** jest czynnym optycznie kwasem monokarboksylowym, zbudowanym z atomów tylko trzech pierwiastków. Powstaje on w organizmach z (*S*)-3-hydroksy-3-metylopentanodioilo-koenzymu A (HMG-CoA). Ta reakcja jest katalizowana przez enzym **E1** (który katalizuje dwa typy reakcji) i nie wymaga wody jako substratu. Związek **X** jest metabolizowany dalej do związku **X1** na drodze trzyetapowego procesu wymagającego działania enzymów: **E2**, **E3** i **E4**, które katalizują reakcje jednego i tego samego (i tylko jednego) typu. Na końcu, związek **X1** rozkłada się spontanicznie (nieenzymatycznie) z utworzeniem pirofosforanu izopentenylu (difosforanu 3-metylobut-3-enylu, IPP) i produktów nieorganicznych:

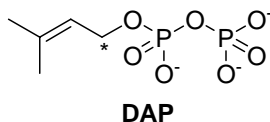


7.1.1 W Arkuszu Odpowiedzi wybierz typ(y) reakcji dla **E1** oraz **E3**.

7.1.2 Narysuj wzór strukturalny związku **X** z uwzględnieniem stereochemii i podaj konfigurację absolutną (*R* albo *S*) w centrum stereogenicznym.

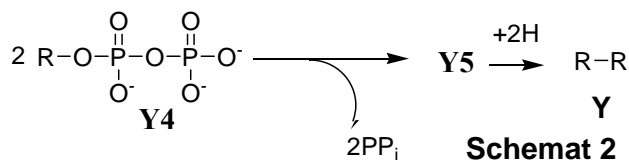
Związek **Y** jest nienasyconym acyklicznym węglowodorem. W wyniku jego ozonolizy w warunkach redukujących tworzą się tylko trzy substancje organiczne: **Y1**, **Y2** i **Y3** w stosunku molowym 2:4:1. Związek **Y** powstaje w wyniku kilku następujących po sobie reakcji

sprzęgania dwu izomerycznych substancji: IPP i pirofosforanu dimetyloallilu (difosforanu 3-metylbut-2-enylu, DAP) z następującą potem redukcją podwójnego wiązania w produkcie końcowym (**Y5**) reakcji sprzęgania. Atomy węgla w IPP i DAP biorące udział w tworzeniu wiązań C-C podczas biosyntezy związku **Y** są zaznaczone we wzorach gwiazdkami.



7.2.1 Zapisz całkowite (sumaryczne) równanie reakcji ozonolizy DAP uwzględniając sulfid dimetylowy jako odczynnik redukujący.

Produkt reakcji końcowego sprzęgania (węglowodór **Y5**) tworzy się gdy łączą się dwie reszty węglowodorowe (R) produktu pośredniego **Y4**:



Na każdym etapie reakcji sprzęgania, z wyjątkiem tego pokazanego na Schemacie 2, uwalniana jest reszta pirofosforanowa w stosunku molowym 1:1 do produktu sprzęgania.

7.2.2 Wyznacz wzór cząsteczkowy (sumaryczny) związku **Y**, jeśli wiadomo że związki **Y2** i **Y3** zawierają, odpowiednio, 5 i 4 atomów węgla.

7.2.3 Oblicz liczbę cząsteczek IPP i DAP potrzebnych do utworzenia związku **Y5**, jeśli wiadomo, że wszystkie atomy węgla izomerycznych pirofosforanów zostały wbudowane do związku **Y**.

7.2.4 Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji sprzęgania jednej cząsteczki IPP z jedną cząsteczką DAP (wiązanie C-C może być utworzone tylko przez atomy węgla zaznaczone

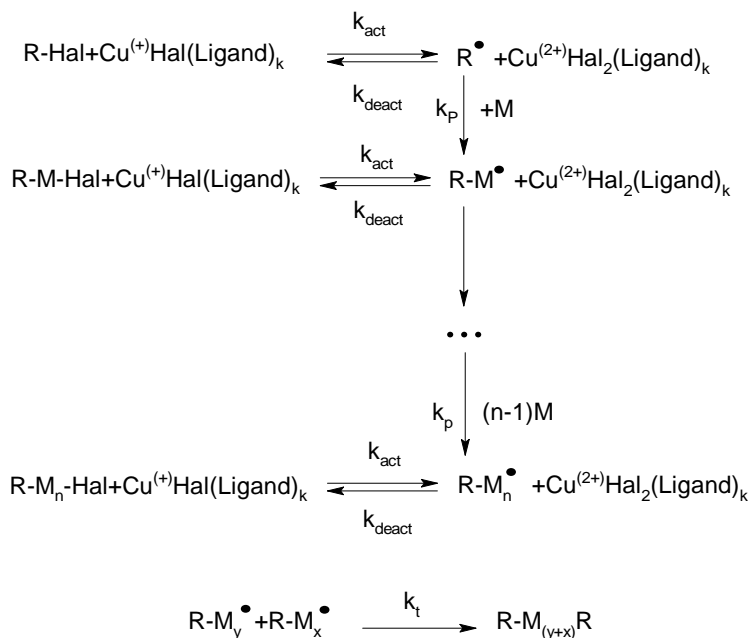
gwiazdkami), jeśli wiadomo, że po następującej potem reakcji ozonolizy w warunkach redukujących produktu reakcji sprzęgania, tworzą się związki **Y1**, **Y2** i jeszcze jeden produkt, przy czym ten ostatni zawiera fosfor.

Jedynie wiązanie podwójne ulegające redukcji w związku **Y5**, w czasie jego metabolicznej przemiany w **Y**, utworzyło się w reakcji opisanej na Schemacie 2. Wszystkie wiązania podwójne w związkach **Y** i **Y4** mają konfiguracje *trans*.

7.2.5 Narysuj wzory strukturalne związków **Y** i **Y4** uwzględniając ich stereochemię.

Zadanie 8. ATRP pozwala na wytworzenie nowych polimerów

ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization* = Polimeryzacja Rodnikowa z Przeniesieniem Atomu) jest jednym z najbardziej obiecujących, nowatorskich podejść do syntezy polimerów. Taka modyfikacja polimeryzacji rodnikowej oparta jest na reakcji redoks halogenków organicznych z kompleksami metali przejściowych, w szczególności Cu(I). Proces ten można opisać następującym schematem: (M – monomer, Hal – halogen):



Oznaczenia stałych szybkości mają następujący sens:

k_{act} – wszystkie reakcje aktywacji, k_{deact} – wszystkie odwracalne reakcje dezaktywacji, k_p – wzrost (propagacja) łańcucha, k_t – nieodwracalne zakańczanie (terminacja).

8.1.1 Napisz wyrażenia na szybkości elementarnych etapów mechanizmu ATRP: aktywacji (v_{act}), dezaktywacji (v_{deact}), propagacji (v_p) i zakańczania (terminacji) (v_t). Napisz uogólnione równanie, zakładając jedną reaktywną formę $\text{R}'\text{X}$. W $\text{R}'\text{X}$ X oznacza Hal , R' oznacza którekolwiek z ugrupowań R - lub R-M_n -.

Rozważ, że całkowita liczba łańcuchów polimerycznych jest równa liczbie cząsteczek inicjatora. Załóż, że w każdej chwili procesu polimeryzacji wszystkie łańcuchy mają tę samą długość.

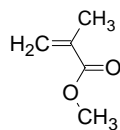
8.1.2 Porównaj szybkość dezaktywacji z szybkościami elementarnych etapów ATRP.

Zależność stężenia monomeru ($[\text{M}]$) od czasu reakcji (t) dla ATRP dana jest wzorem:

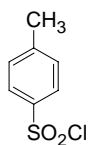
$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R] \cdot t,$$

gdzie: $[M]_0$ – początkowe stężenie monomeru, k_p – stała szybkości wzrostu (propagacji), $[R]$ – stężenie aktywnych rodników.

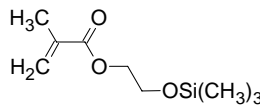
Aby przygotować próbkę polimeru metodą ATRP, zmieszano katalityczne ilości CuCl , organicznego ligandu (L) i 31,0 mmol monomeru (metakrylanu metylu, MMA). Reakcję zapoczątkowano przez dodanie 0,12 mmol chlorku tosyłu (TsCl). Polimeryzację prowadzono przez 1400 s. Stała k_p wynosi $1616 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, a stacjonarne stężenie rodników jest równe $1,76\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.



MMA



TsCl



HEMA-TMS

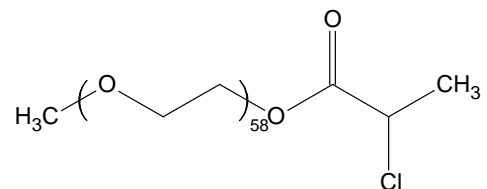
8.2.1 Oblicz masę (m) otrzymanego polimeru.

W innym eksperymencie zmieniono czas polimeryzacji MMA, pozostawiając wszystkie pozostałe warunki reakcji niezmienione. Masa otrzymanego polimeru wynosiła 0,73 g. Następnie do mieszaniny dodano metakrylan 2-(trimetylosilyloksy)etylowy, HEMA-TMS (23,7 mmol) i kontynuowano polimeryzację przez następne 1295 s. Reaktywności MMA i HEMA-TMS są jednakowe w warunkach prowadzenia reakcji.

8.2.2 Oblicz stopień polimeryzacji (DP) otrzymanego polimeru.

8.2.3 Narysuj strukturę otrzymanego polimeru (z uwzględnieniem grup końcowych), oznaczając jednostki MMA i HEMA-TMS, odpowiednio, symbolami A i B. Jeśli to konieczne, użyj następujących symboli dla opisu struktury kopolimeru: block (blok), stat (statystyczny), alt (przezienny, ang. alternating), grad (gradientowy), graft (szczepiony, ang. grafted). Na przykład, $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ oznacza, że łańcuchy polimeru C są szczepione na jednostkach A w statystycznym kopolimerze A i B.

ATRP zastosowano do syntezy dwóch kopolimerów blokowych, P1 i P2. Jeden z bloków w obu kopolimerach blokowych był taki sam i otrzymano go z tlenku mono-(2-chloropropionylo)-polietylenu, użytego jako makroinicjatora:



Drugi blok w P1 składał się z jednostek styrenu (C), a w P2 – z jednostek p-chlorometylostyrenu (D).

Poniżej podane są widma ^1H NMR makroinicjatora, P1 i P2. Integralne intensywności charakterystycznych sygnałów zestawione są w Tabeli.

8.3.1 Przypisz sygnały ^1H NMR do fragmentów struktur podanych w Arkuszu Odpowiedzi..

8.3.2 Wyznacz ułamki molowe jednostek C i D oraz masy cząsteczkowe P1 i P2.

8.3.3 Napisz wszystkie możliwe reakcje aktywacji, zachodzące w trakcie syntezy P1 i P2.

Możesz użyć symbolu R dla wskazania dowolnej niezmięnionej części makrocząsteczki, ale powinieneś podać, jaki fragment struktury przedstawiasz w ten sposób.

8.3.4 Narysuj strukturę P1 i jedną z możliwych struktur P2, ukazującą łańcuch poli(tlenku etylenu) jako falistą linię i wskazującą jednostki ko-monomerów jako, odpowiednio, C i D.

Eluent 3	1 ml	Plastikowa mikroprobówka	Eluent 3
0.5 M bufor węglanowy, pH 9.5	10 ml	Szklana buteleczka	NaHCO ₃
0.5 M bufor Tris-HCl, pH 8.5	10 ml	Szklana buteleczka	Tris-HCl
Mieszanka aminokwasów do analizy	1.2 ml	Plastikowa mikroprobówka	Liczba między 301 i 600
Odczynnik Ellmanna: 0.2 M bufor fosforanowy zawierający 10 mM EDTA i 3 mM kwas 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoesowy), pH 7.0	10 ml	Szklana buteleczka	DTNB
Odczynnik Pauliego: roztwór 4-diazonio-benzeno-sulfonianu sodu w 0.1 M wodnym roztworze HCl	1 ml	Plastikowa mikroprobówka	Pauli
Wodorotlenek sodu, 10% wodny roztwór	10 ml	Szklana buteleczka	NaOH 10%
8-Hydroksychiinolina, roztwór 5.2 mM w mieszaninie etanol/n-butanol (9:1)	5 ml	Szklana buteleczka	8-HQ
Bromian(I) (podbromin) sodu, roztwór 0.24 M w 10% wodnym roztworze NaOH	1.2 ml	Plastikowa mikroprobówka	NaBrO
Kwas 2,4,6-trinitrobenzenosulfonowy, 3.4 mM roztwór wodny	1 ml	Plastikowa mikroprobówka	TNBS
8 M wodny roztwór mocznika	1 ml	Plastikowa mikroprobówka	Urea
Zadanie 2			
HCl, roztwór mianowany, ~1 M (dokładne stężenie na etykietce)	40 ml	Butelecza z brązowego szkła	HCl <i>dokładne stężenie</i>
NaOH (miano do nastawienia)	200 ml	Butelecza z brązowego szkła	NaOH
Sproszkowana próbka do analizy	0.5 – 1 g	Zlewka 150 ml przykryta szkiełkiem zegarkowym	<numer stanowiska>
H ₂ O destylowana	400 ml	Plastikowa tryskawka	H ₂ O
H ₂ O destylowana (do podziału między 2 zawodników)	30 ml	Szklana butelka z wkraplaczem	H ₂ O
H ₂ O destylowana (ogólnego użytku)	5 l	Butla z rurką i zaciskiem,	H ₂ O

		na górnej półce	
NaH ₂ PO ₄ , 15% roztwór (do podziału między 2 zawodników)	20 ml	Szklana butelka z wkraplaczem	NaH ₂ PO ₄ 15%
Zieleń bromokrezolowa, 0.5% roztwór w 20% etanolu (do podziału między 3-4 zawodników w rzędzie stanowisk)	30 ml	Szklana butelka z wkraplaczem	Bromocresol green
Tymoloftaleina, 0.5% roztwór w etanolu (do podziału między 3-4 zawodników w rzędzie stanowisk)	30 ml	Szklana butelka z wkraplaczem	Thymolphthalein
K ₂ C ₂ O ₄ , 15% roztwór (do podziału między 2 zawodników)	50 ml	Buteleczka z brązowego szkła	K ₂ C ₂ O ₄ 15%

Składniki płynów wymywających (eluentów) o numerach 1 do 3

Eluent 1: 0.1 M wodny roztwór cytrynianu sodu, 50 mM roztwór chlorku sodu, 40 mM tioglikol, 1 mM kwas kaprylowy, 0.1% Brij-35; pH 4.9.

Eluent 2: 0.2 M wodny roztwór fosforanu sodu, 0.1% Brij-35; pH 7.0.

Eluent 3: 0.2 M wodny roztwór wodorotlenku sodu.

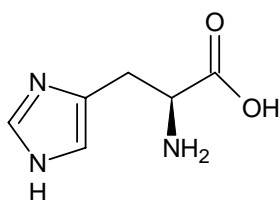
Aparatura i sprzęt

Sprzęt	Ilość
Stojak do probówek	1
Statyw laboratoryjny	1
Kolumna chromatograficzna z żywicą jonowymienną	1
Statyw laboratoryjny z białym przykryciem	1
Podwójna łąpa do biuret	1
Pierścień do lejka	1
Biureta 25 ml	1
Kolba 100 ml oznaczona "Waste"	1
Kolbka miarowa 100 ml	2
Kolbka Erlenmeyera 100 ml	2
Strzykawka z igłą	1

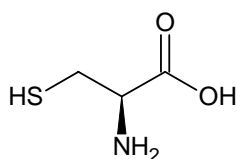
Skalowane próbówki do zbierania frakcji i przygotowywania mieszanin	50
Płytki z 96 wgłębieniami	1
Mikropipeta o objętości ustawionej na 0.1 ml	1
Końcówki do pipetowania jednorazowego użytku (w niebieskim plastikowym naczynku)	20
Kuwety do spektrofotometrii oznaczone jako "A1", "B1", "A2", "B2", "A3", "B3" w podstawie	6
Plastikowe pipety wielomiarowe o poj. 10 ml	3
Szklana pipeta o poj. 10 ml	1
Przyrząd do napełniania pipet	1
Gruszka trójdrożna	1
Pręt szklany	1
Lejek do sączenia	1
Mały lejek	1
Buteleczki z brunatnego szkła o poj. 60 ml do połączonych frakcji (pików)	3
Cylinder miarowy o poj. 10 ml, oznaczony jako " $K_2C_2O_4$ 15%" (do podziału między 2 zawodników)	1
Cylinder miarowy 10 ml (do podziału między 2 zawodników)	1
Cylinder miarowy 50 ml	1
Cylinder miarowy 100 ml oznaczony " H_2O " (do podziału między 3-4 zawodników w szeregu stanowisk)	1
Plastikowa płytka z sączkami (do podziału między 3-4 zawodników w szeregu stanowisk)	3 sączki na zawodnika
Płytki grzejne (do wspólnego użytku pod wyciągiem)	6 płytek na wyciąg
Ochronne końcówki gumowe (do wspólnego użytku pod wyciągiem)	6 par na wyciąg
Spektrofotometr (do podziału wśród grupy zawodników, sprawdź numer Twojego spektrofotometru na swojej półce: "SP ____")	
Flamaster	1
Linijka	1
Biała kartka papieru	1

Zadanie 1. Chromatografia jonowymienna aminokwasów

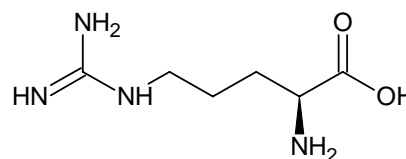
Chromatografia jonowymienna jest ważną metodą analityczną i preparatywną, która pozwala na rozdzielanie substancji obdarzonych ładunkiem. U podstaw tej metody leży oddziaływanie grup jonowych substancji rozdzielanych z przeciwjonami zakotwiczonymi na żywicy jonowymiennej (jonicie). Twoim zadaniem będzie rozdzielenie otrzymanej mieszaniny trzech aminokwasów, a następnie wykonanie ilościowego oznaczenia poszczególnych aminokwasów, wymytych z kolumny, przy użyciu specyficznych reakcji barwnych. Ze względu na możliwość tworzenia się kolejek przy spektrofotometrze, **usilnie zalecamy rozpoczęcie zadań laboratoryjnych od tego Zadania 1.**



His



Cys



Arg

W otrzymanej do analizy próbce znajduje się mieszanina trzech aminokwasów (ich wzory podane są wyżej). Są to: histydyna, cysteina i arginina. Jako żywica kationowymienna użyty zostanie usieciowany polistyren z grupami sulfonowymi (patrz: rysunek na następnej stronie). Na początku zadania kolumna chromatograficzna jest w stanie równowagi z Eluentem 1 (pH 4,9).

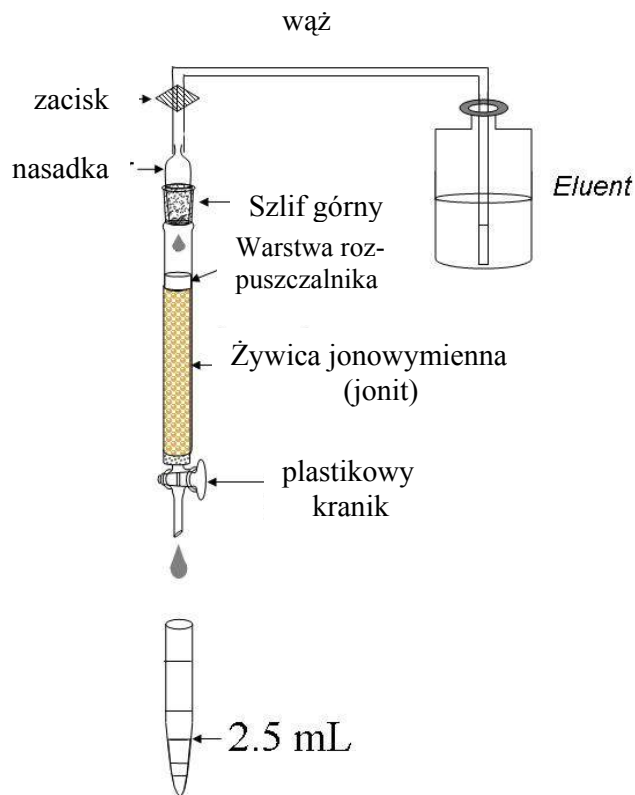
Sposób postępowania

Chromatografia. Etap 1

Wprowadź otrzymany roztwór mieszaniny trzech aminokwasów na kolumnę. Najpierw otwórz kranik kolumny i spuść rozpuszczalnik do kolbki Erlenmeyera oznakowanej

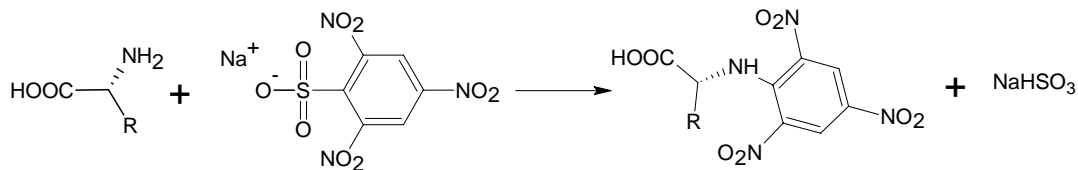
jako "Waste" tak, aby poziom cieczy zrównał się z poziomem jonitu, nie dopuszczając jednak do jego wysuszenia. Zakręć kranik i ostrożnie nanieś analizowany roztwór na górę kolumny za pomocą strzykawki. Otwórz kranik i pozwól próbce wsiąknąć w jonit (ciecz spuszcza się do kolbki z napisem "Waste"). Zakręć kranik i dodaj ok. 1 ml Eluentu 1 (odpowiada to około 1 cm warstwy rozpuszczalnika w kolumnie), zwalniając ostrożnie zacisk na węźle doprowadzającym Eluent 1. Połącz kolumnę szczelnie poprzez szlif górny, trzymając ją jedną ręką, a drugą ręką - nasadkę (upewnij się, że połączenie szlifowe z kolumną jest szczelne). Zamień kolbkę z napisem „Waste” na statywie na stojak z probówkami. Uwolnij zacisk na węźle i otwórz kranik, aby pozwolić eluentowi na przepływ w dół kolumny. Kontynuuj wymywanie. (Zawsze otwieraj kranik, aby rozpocząć wymywanie i zamykaj go, aby wymywanie zakończyć).

Zbieraj frakcje do probówek do uzyskania objętości 2,5 ml (jak to pokazano na rysunku). Jeśli potrzeba, numeruj probówki za pomocą flamastra. Po zebraniu każdych 4 do 8 frakcji zatrzymaj wymywanie i wykonaj analizę jakościową zebranych próbek.



Jakościowa analiza próbek

Analiza jakościowa aminokwasów opiera się na reakcji ich grup α -aminowych z 2,4,6-trinitrobenzenosulfonianem sodu (TNBS):



Badania przeprowadza się we wgłębieniach płytki polistyrenowej. Każde wgłębienie odpowiada określonej próbówce. Przed rozpoczęciem badań zmieszaj 1 ml roztworu TNBS z 10 ml roztworu buforu węglanowego i umieść 0,1 ml otrzymanej mieszaniny w połowie wgłębień na płytce (od A1 to H5). Potem dodaj 0,1 ml analizowanej frakcji do odpowiedniego wgłębienia. Zaczynij od wgłębienia A1 i kontynuuj według schematu: B1, C1 itd. (przechodź od góry do dołu płytki i z lewa na prawo). Jeżeli aminokwas jest obecny w analizowanej frakcji, w odpowiednim zagłębieniu pojawia się intensywnie żółte zabarwienie

w ciągu 3 min. Zabarwienie w pierwszym wgłębieniu traktuj jako odnośnik. W celu ułatwienia oszacowania intensywności barwy umieść płytkę na kartce białego papieru.

Uwaga: wszystkie 0,1-mililitrowe próbki cieczy powinny być pobierane za pomocą pipety automatycznej. Oczekujemy, że do pobierania próbek z frakcji tego samego piku chromatograficznego użyjesz tej samej końcówki.

1.1a *Narysuj profil (schemat) intensywności zabarwienia (jakościowo) na schemacie płytki z wgłębieniami, podanym w Arkuszu Odpowiedzi. Zastosuj następujące symbole: (-) – brak zabarwienia, 1 – słabe zabarwienie, 2 – średnie zabarwienie, 3 – intensywne zabarwienie. Rysuj ten schemat podczas całego procesu rozdziału chromatograficznego.*

Zbieranie i analizowanie frakcji kontynuuj aż do zaobserwowania **przynajmniej dwóch wgłębień o zabarwieniu takim jak we wgłębieniu A1**, co będzie wskazywało na to, że pierwszy aminokwas został całkowicie wymyty z kolumny (koniec pierwszego piku).

Chromatografia. Etap 2

Zaraz po zebraniu pierwszego piku przejdź do wymywania Eluentem 2. W tym celu zamknij kranik, zaciśnij zacisk na wężu (**Ważne !**), odłącz węż prowadzący do butelki z Eluentem 1 i przyłącz węż prowadzący do butelki z Eluentem 2. Dokładnie dopasuj górne połączenie szlifowe.

1.1b *Zaznacz linią - na schemacie płytki w Arkuszu Odpowiedzi - miejsce pomiędzy wgłębieniami, odpowiadające zmianie eluentu.*

Kontynuuj wymywanie, zbierając frakcje i wykonując analizę jakościową w taki sam sposób jak podano wyżej.

Chromatografia. Etap 3

Zaraz po zebraniu drugiego piksu, przejdź do wymywania Eluentem 3 w sposób podobny jak opisano w Etapie 2. Kontynuuj chromatografię aż do całkowitego wymycia trzeciego aminokwasu. Zakończ chromatografię zamykając kranik i zacisk.

Na podstawie analizy jakościowej wybierz frakcje, które zawierają aminokwasy.

1.1c *Zapisz w Arkuszu Odpowiedzi oznaczenia wgłębień odpowiadające wybranym frakcjom.*

1.2 *Połącz frakcje z każdego piksu i zmierz objętości połączonych frakcji za pomocą cylindra miarowego. Zanotuj uzyskane objętości zaniedbując ilości pobrane do analizy jakościowej. Wyniki zapisz w Arkuszu Odpowiedzi.*

Przelej połączone frakcje do buteleczek z brązowego szkła oznaczonych odpowiednio jako: "Peak 1", "Peak 2", "Peak 3". Przygotuj próbki do spektrofotometrycznej analizy ilościowej według przepisu podanego poniżej.

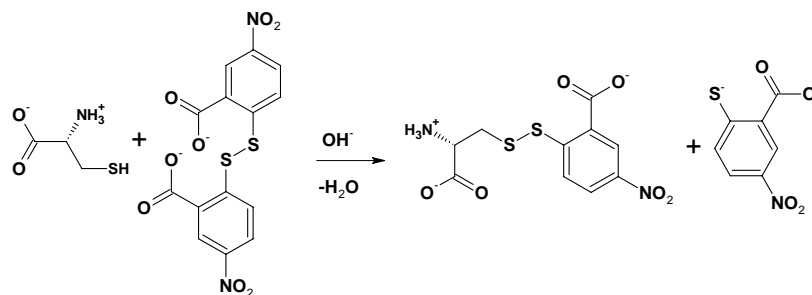
Po ukończeniu zawodów zamknij te buteleczki i pozostaw je na stole. Będą one później analizowane przez organizatorów.

Analiza spektrofotometryczna

Dla każdej próbki powinieneś dać operatorowi spektrofotometru dwie kuwety. Przygotuj próbki według następującego przepisu:

Ważna uwaga! Trzymaj kuwety zawsze w przeznaczony do tego podstawce! Wszystkie kuwety mają 2 rowkowane i 2 robocze pionowe ścianki. W czasie pracy z tymi kuwetami nie dotykaj ścianek roboczych, w przeciwnym razie wyniki będą obciążone błędami w pomiarach absorbancji.

Oznaczenie 1 (pik 1). Zawartość cysteiny jest oznaczana w próbce Ellmanna:



Probówka A1 (Oдноśnik). Umieść 0,1 ml Eluentu 1 z plastikowej mikroprobówki w probówce i dodaj 2,9 ml odczynnika Ellmanna (DTNB).

Probówka B1 (Próbka). Umieść 0,1 ml analizowanego roztworu w probówce i dodaj 2,9 ml odczynnika Ellmanna (DTNB).

Wymieszaj dokładnie zawartość probówek i przenieś każdą mieszaninę do odpowiedniej kuwety oznakowanej A1 (dla odnośnika) oraz B1 (dla próbki).

Oznaczenie 2 (pik 2). Oznaczenie zawartości histydyny opiera się na zdolności reszty imidazolowej do reakcji ze związkami diazoniowymi (reakcja Pauliego).

Probówka A2 (Oдноśnik). Umieść 2,8 ml buforu Tris-HCl w probówce, dodaj 0,1 ml Eluentu 2 z plastikowej mikroprobówki oraz 0,1 ml odczynnika Pauliego.

Probówka B2 (Próbka). Umieść 2,8 ml buforu Tris-HCl w probówce, dodaj 0,1 ml analizowanego roztworu i 0,1 ml odczynnika Pauliego.

Wymieszaj dokładnie zawartość probówek i przenieś każdą mieszaninę do odpowiedniej kuwety oznakowanej A2 (dla odnośnika) oraz B2 (dla próbki).

Oznaczenie 3 (pik 3). Oznaczenie zawartości argininy opiera się na zdolności reszty guanidynowej do reakcji z niektórymi fenolami w środowisku zasadowym i w warunkach utleniających (reakcja Sakaguchiego).

Probówka A3 (Odośnik). Umieść 0,1 ml Eluentu 3 w probówce i dodaj 1,5 ml 10% roztworu NaOH, 1 ml roztworu 8-hydroksychinoliny (8-HQ) i 0,5 ml roztworu bromianu(I) sodu (NaBrO).

Probówka B3 (Próbka). Umieść 0,1 ml analizowanego roztworu w probówce, dodaj 1,5 ml 10% roztworu NaOH, 1 ml roztworu 8-hydroksychinoliny (8-HQ) i 0,5 ml bromianu(I) sodu (NaBrO).

Wytrząsaj próbki energicznie przez 2 min. (**Ważne!**) i obserwuj tworzenie się pomarańczowego zabarwienia. Dodaj 0,2 ml roztworu 8 mol dm^{-3} mocznika do każdej próbki, zamieszaj zawartość i przenieś około 3 ml każdej mieszaniny do odpowiednich kuwet oznakowanych jako A3 (dla odośnika) oraz B3 (dla próbki).

Wszystkie mieszaniny powinny być analizowane spektrofotometrycznie nie wcześniej niż po 10 min. i nie później niż 2 godz. od chwili przygotowania. Zanieś zestaw 6 kuwet do operatora spektrofotometru. W przypadku kolejki przy spektrofotometrze, poproś operatora o umieszczenie Twojego kodu zawodnika na liście oczekujących. Będziesz wezwany przez operatora w odpowiednim czasie. W czasie oczekiwania możesz odpowiedzieć na dodatkowe pytanie i zacząć wykonywać Zadanie 2.

W przypadku gdyby Twoja(e) próbka(i) nie została(y) zbadana(e) we właściwym czasie (co jest mało prawdopodobne), przygotuj próbki na nowo.

Odbierz wydruki z widmami Twoich próbek i sprawdź je. Podpisz wydruki i uzyskaj podpis operatora.

1.3 *Wyznacz absorbancje przy odpowiednich długościach fali i oblicz zawartość (w mg) każdego aminokwasu w otrzymanej do analizy mieszaninie. Długość optyczna wynosi 1,0 cm. Uzupełnij Arkusz Odpowiedzi biorąc pod uwagę, że jeden mol każdego aminokwasu tworzy jeden mol odpowiadającego mu produktu.*

Dane do obliczeń:

Molowe współczynniki absorpcji:	Masy molowe aminokwasów.
Produkt reakcji Ellmanna: $13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dla 410 nm	Cysteina 121 g/mol
Produkt reakcji Pauliego: $6400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dla 470 nm	Histydyna 155 g/mol
Product reakcji Sakaguchiego: $7700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dla 500 nm	Arginina 174 g/mol

1.4. *Narysuj trzy struktury rezonansowe form odpowiedzialnych za tworzenie się zabarwienia w wyniku reakcji Ellmanna.*

Zadanie 2. Oznaczanie węglanów i wodorofosforanów w próbce proszku do szorowania

Na_2CO_3 , CaCO_3 i Na_2HPO_4 są głównymi składnikami proszków do szorowania. Rozwiązując to zadanie wyznaczysz zawartość jonów węglanowych i wodorofosforanowych w próbce proszku do szorowania za pomocą dwóch miareczkowań kwasowo-zasadowych.

W pierwszym etapie do próbki dodaje się dokładnie znaną ilość kwasu solnego (wziętego w nadmiarze). W rezultacie, jony wodorofosforanowe przechodzą w H_3PO_4 , podczas gdy węglany przechodzą w CO_2 , który następnie jest usuwany przez gotowanie. Jony wapnia początkowo obecne w próbce przechodzą do roztworu. Ze względu na to, że mogą one zakłócać przebieg dalszej analizy, przed miareczkowaniem wytrąca się je w postaci CaC_2O_4 i odsącza.

W następnym etapie, utworzony kwas fosforowy poddaje się dwóm miareczkowaniom, za pomocą mianowanego wcześniej roztworu NaOH i dwóch różnych wskaźników: zieleni bromokrezolowej (Bromocresol Green, BCG) i tymoloftaleiny (Thymolphthalein, TP). Najpierw H_3PO_4 (i nadmiar HCl) miareczkowany jest z wytworzeniem jonu H_2PO_4^- , przy czym punkt końcowy leży w zakresie lekko kwaśnego

środowiska (pH ok. 4,5). Odpowiada to zmianie barwy BCG z żółtej na niebieską. Drugie miareczkowanie przebiega z wytworzeniem HPO_4^{2-} . Punkt końcowy drugiego miareczkowania odpowiada zmianie barwy TP z bezbarwnej na niebieską (umiarkowane zasadowe środowisko, pH ok. 10).

Zawartość jonów CO_3^{2-} w próbce oblicza się na podstawie różnicy między:

- a) ilością titranta równoważną początkowej ilości HCl (użytego do rozpuszczania próbki) oraz
- b) ilością titranta odpowiadającą drugiemu punktowi końcowemu (TP).

Zawartość HPO_4^{2-} oblicza się na podstawie różnicy między ilościami titranta zużytego dla osiągnięcia dwóch punktów końcowych (TP i BCG).

Sposób postępowania

Etap 1. Rozpuszczanie próbki i usuwanie CO_2

Do próbki proszku do szorowania, umieszczonej w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym dodaj 10,00 ml (**dokładnie, za pomocą pipety ! *Ostrożnie, bez usuwania szkiełka zegarkowego i unikając strat z powodu rozpryskiwania się cieczy !***) ok. 1 mol/dm³ HCl (dokładne stężenie znajdziesz na etykiecie butelki). Po zakończeniu bardzo intensywnego wydzielania gazu, ***ostrożnie*** ogrzewaj roztwór w zlewce (przykrytej szkiełkiem zegarkowym) na płytce grzejnej, aż ustanie wydzielanie gazu. Wtedy doprowadź roztwór do wrzenia i ostrożnie gotuj go przez 2-3 min.

Etap 2. Wytrącanie wapnia

Zdejmij zlewkę z płytki grzejnej i używając wody destylowanej, zmyj skroploną parę ze szkiełka zegarkowego do zlewki. Za pomocą cylindra miarowego dodaj 1-2 ml 15% roztworu $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Odstaw zlewkę na bok, dopóki nie wytworzy się większość osadu (zajmuje to

zwykle od 10 do 20 minut). Ten czas oczekiwania przeznacz na nastawianie miana roztworu titranta – NaOH (patrz opisany niżej sposób postępowania).

Etap 3. Nastawianie miana roztworu NaOH

Za pomocą pipety umieść próbkę 10.00 ml roztworu HCl w kolbce miarowej o pojemności 100 ml, dopełnij ją do kreski wodą destylowaną i wymieszaj zawartość. Napełnij biuretę roztworem NaOH. Za pomocą pipety przenieś 10.00 ml rozcieńczonego roztworu HCl z kolby miarowej do kolbki Erlenmeyera. Dodaj 1-2 krople roztworu tymoloftaleiny i miareczkuj próbkę roztworem NaOH do momentu pojawienia się niebieskiej barwy roztworu, utrzymującej się w trakcie mieszania zawartości kolbki przez 5-10 s.

Teraz i potem. W miarę potrzeb powtarzaj miareczkowania. Pożądane jest, aby najwyższa i najniższa wartość objętości titranta nie różniły się bardziej niż o 0,10 ml. W Arkuszu Odpowiedzi podaj wszystkie końcowe wartości objętości z dokładnością do 0,01 ml.

2.1a Wypełnij Tabelę w Arkuszu Odpowiedzi.

2.1b Oblicz stężenie roztworu NaOH (w mol/l).

Etap 4. Odsączanie szczawianu wapnia

Po wytrąceniu się większości CaC_2O_4 odsącz osad, zbierając przesącz do kolbki miarowej o pojemności 100 ml. Dopuszczalne jest niewielkie zmętnienie przesączu, ponieważ małe ilości szczawianu wapnia nie przeszkadzają w miareczkowaniu. Przemyj sączonego wodą destylowaną, dopełnij roztwór w kolbce miarowej do kreski wodą destylowaną i wymieszaj zawartość. Zużyte sączonego umieść w pojemniku na odpadki.

Etap 5. Miareczkowanie próbki w obecności zieleni bromokrezolowej

Za pomocą pipety przenieś porcję 10.00 ml roztworu próbki, pochodzącej z etapu 4, z kolbki miarowej do kolbki Erlenmeyera i dodaj 3 krople roztworu BCG. W drugiej kolbce Erlenmeyera przygotuj roztwór porównawczy przez dodanie 3 kropli 15 % roztworu NaH_2PO_4 i 3 kropli roztworu BCG do 15-20 ml wody destylowanej. Miareczkuj roztwór próbki za pomocą roztworu NaOH, aż barwa roztworu stanie się zgodna z barwą roztworu porównawczego.

2.2 Wypełnij Tabelę w Arkuszu Odpowiedzi

Etap 6. Miareczkowanie próbki w obecności tymoloftaleiny

Za pomocą pipety przenieś 10.00 ml roztworu próbki, pochodzącej z Etapu 4, z kolbki miarowej do kolbki Erlenmeyera. Dodaj 2 krople roztworu TP i miareczkuj próbkę roztworem NaOH, aż roztwór przyjmie niebieskie zabarwienie utrzymujące się w trakcie mieszania przez 5-10 s.

2.3 Wypełnij Tabelę w Arkuszu Odpowiedzi

Etap 7. Obliczenia

2.4 Oblicz masę CO_3^{2-} w próbce.

2.5 Oblicz masę HPO_4^{2-} w próbce.

Etap 8. Pytania dodatkowe

Odpowiedz na dodatkowe pytania w Arkuszu Odpowiedzi.

2.6a Wskaż jedną reakcję (napisz równanie) opisującą proces przeszkadzający w analizie próbki, przeprowadzonej w obecności Ca^{2+}

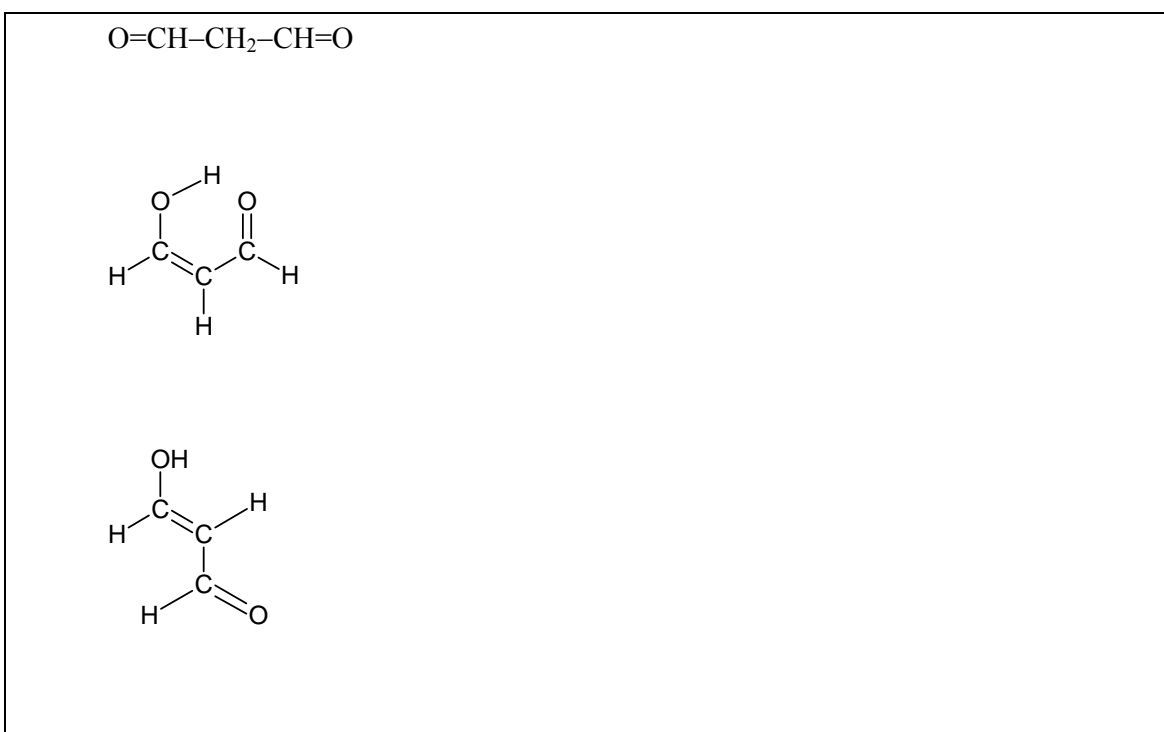
2.6b W Tabeli umieszczonej w Arkuszu Odpowiedzi zawarta jest lista pomyłek, możliwych do popełnienia na różnych etapach analizy. Wskaż, które pomyłki mogą prowadzić do błędów w oznaczaniu zawartości CO_3^{2-} i/lub HPO_4^{2-} . Użyj następujących symboli: “0” jeśli nie

spodziewasz się błędu, “+” lub “-“ jeśli wynik analizy jest, odpowiednio, zawyżony (błąd dodatni) lub zaniżony (błąd ujemny) w stosunku do wyniku prawdziwego.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Rozwiązanie zadania 1.

1.1.1 Struktury propanedialu i dwóch z jego izomerów

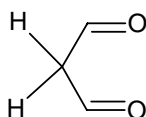


1.1.2

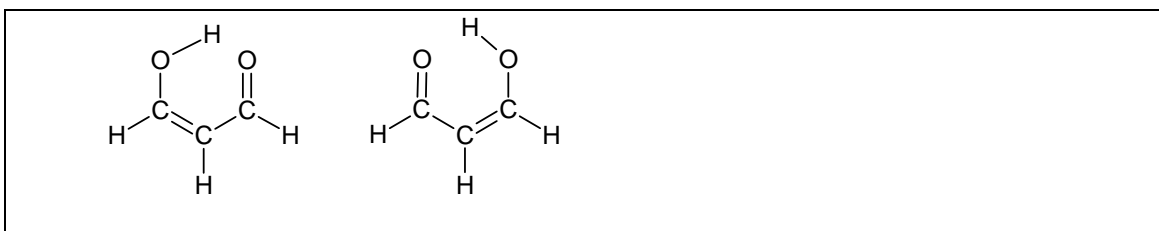
Kwaśny atom wodoru znajduje się w grupie CH_2 (w formach enolowych kwaśny atom wodoru znajduje się w grupie OH).

Kwasowość grupy CH₂ wywołana jest przez trwałość karboanionu, spowodowaną sprzężeniem z dwiema grupami karbonyłowymi. Prawidłowa jest pierwsza odpowiedź.

1.2.1 Odległość między dwoma minimami na krzywej energii wynosi 0,06 nm. W czystej formie aldehydowej:



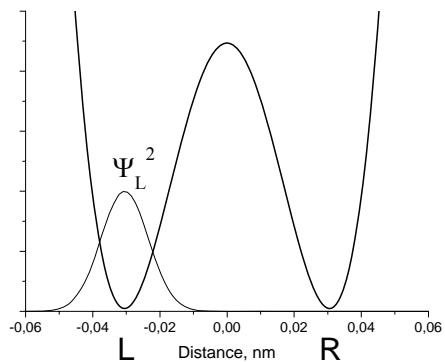
odległość taka między dwoma możliwymi położeniami protonu jest niemożliwa. Tunelowanie zachodzi wyłącznie w enolowej formie Z:



1.3.1 Wyrażenia i wykresy gęstości prawdopodobieństwa

$$(a) \Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x)$$

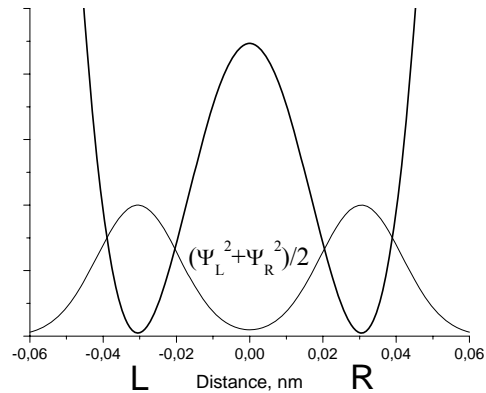
Gęstość prawdopodobieństwa jest skumulowana w lewej studni potencjału:



(b) W środku przedziału czasowego

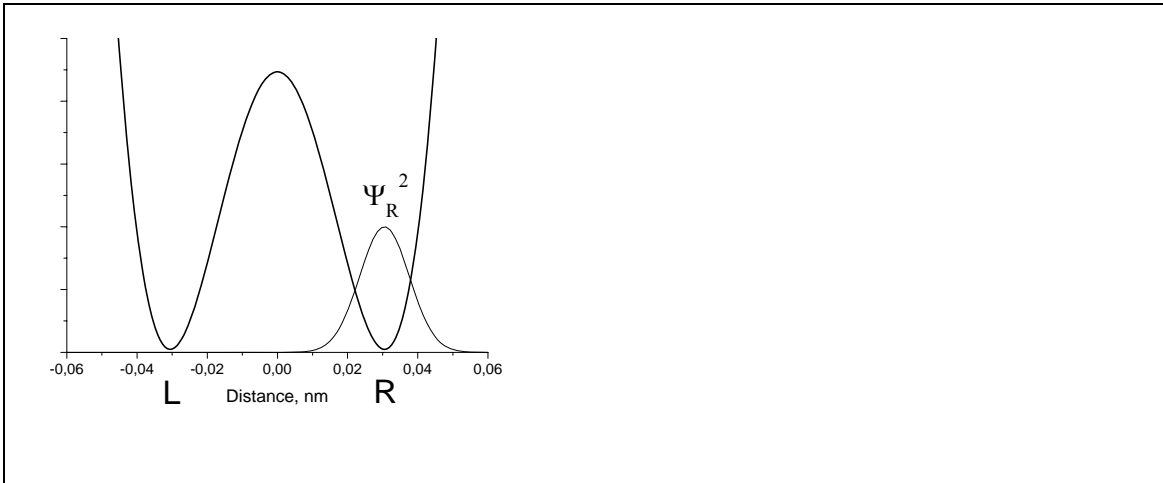
$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$$

Gęstość prawdopodobieństwa ma formę symetryczną, a proton delokalizuje się między dwiema studniami potencjału:



$$(c) \Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] = \Psi_R^2(x)$$

Gęstość prawdopodobieństwa jest skumulowana w prawej studni potencjału:



1.3.2 Prawdopodobieństwo znalezienia protonu w lewej studni potencjału wynosi 1/2, ponieważ funkcja prawdopodobieństwa jest symetryczna i obie studnie są identyczne.

1.3.3 Czas przejścia z jednej studni do drugiej wynosi $t = \pi / \omega$.

$$t = \frac{3.14}{6.48 \cdot 10^{11}} = 4.85 \cdot 10^{-12} \text{ s.}$$

Szybkość protonu::

$$V = \frac{0.06 \cdot 10^{-9}}{4.85 \cdot 10^{-12}} = 12 \text{ m/s.}$$

1.3.4

Niepewność położenia protonu jest w przybliżeniu równa połowie odległości między minimami, czyli 0,03 nm (wartość 0,06 nm także była uważana za poprawną).

Minimalną niepewność prędkości można otrzymać z relacji nieoznaczoności:

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0.001}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 0.03 \cdot 10^{-9}} \approx 1000 \text{ m/s.}$$

Porównanie tej niepewności z prędkością 12 m/s prowadzi do wniosku, że pojęcie szybkości protonu w czasie przeniesienia z jednej studni potencjału do drugiej nie ma sensu fizycznego. Dlatego tunelowanie protonu jest zjawiskiem czysto kwantowym i nie może być opisane w kategoriach klasycznych. Prawidłowy jest zatem drugi wniosek.

Rozwiązanie zadania 2.

2.1.1

Standardowa entalpia swobodna i stała równowagi reakcji (1):

$$\Delta_r G_{500}^0(1) = \Delta G_{f,500}^0(\text{CoO}_3, \text{s}) - \Delta G_{f,500}^0(\text{H}_2\text{O}_3, \text{g}) = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^0(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \cdot 500}} = 6.88 \cdot 10^{-3}$$

2.1.2

Standardowa entalpia swobodna reakcji (1) z udziałem kulistych (*sph*) nanocząstek kobaltu o promieniu r_a wynosi (*bulk* = obj.):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^0(1, r_a) &= G_{bulk,500}^0(\text{CoO}_3, \text{s}) + G_{500}^0(\text{H}_2, \text{g}) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O}_3, \text{g}) - G_{sph}^0(\text{Co}) = \\ &= G_{500}^0(\text{CoO}_3, \text{s}) + G_{500}^0(\text{H}_2, \text{g}) - G_{500}^0(\text{H}_2\text{O}_3, \text{g}) - \left(G_{500}^0(\text{Co}, \text{s}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G_{500}^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}; \end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \cdot 59.0}{8.90} = 6.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}};$$

Dla kulistych cząstek o $r_a = 10^{-8}$, 10^{-9} m otrzymuje się, odpowiednio:

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ and } 2100 \text{ J/mol.}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ wynosi, odpowiednio, 20,5 (a) i 18,6 (b) kJ/mol.

Stałą równowagi obliczamy z równania:

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)}{RT}\right);$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ m}$$

$$K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ m}$$

2.2.1

Standardowa entalpia swobodna reakcji (1) z udziałem nanocząstek kobaltu wynosi:

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co})$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ jest równe 20,7 kJ/mol. Dla sferycznych cząstek kobaltu o $r_a = 1 \text{ nm}$ $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ wynosi 18,6 kJ/mol.

Stały tlenek kobaltu może tworzyć się samorzutnie, gdy entalpia swobodna reakcji (1) jest ujemna.

Dla kobaltu objętościowego odpowiednia nierówność ma postać:

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

a dla kulistych nanocząstek kobaltu o promieniu $r_a = 1 \text{ nm}$:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}\right) \leq 0$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ jest równe 20,7 kJ/mol. Dla kulistych cząstek kobaltu o $r_a = 1 \text{ nm}$, $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ wynosi 18,6 kJ/mol.

Minimalne ilorazy $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ wynoszą, odpowiednio, 145,6 (a) i 87,7 (b).

Ciśnienie wodoru wynosi

$$1\text{bar} \cdot 0,0015 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

Minimalne ciśnienie wody jest równe

$$1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 145,6 = 0,218 \text{ bar (a) and } 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 87,7 = 0,132 \text{ bar (b), odpowiednio, dla kobaltu}$$

objętościowego i dla nanocząstek.

$$H_2O\%(\text{obj. Co}) = 21,8\%$$

$$H_2O\%(\text{nanocząstki o } r_a = 1 \times 10^{-9} \text{ m}) = 13,2\%.$$

Zakładamy, że tworzy się objętościowy tlenek kobaltu.

2.2.2

Dla samorzutnego utleniania:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

i

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right)$$

Lewa strona ostatniej nierówności staje się bardziej dodatnia ze wzrostem r_a . Dla pewnej wartości r_a nierówność ta przestanie być spełniana i nie będzie już zachodzić samorzutne utlenianie. Tak więc, aby uchronić nanocząstki kobaltu przed samorzutnym utlenianiem, należy w tym przypadku wydłużyć promień r_a . Prawidłowa jest odpowiedź (a).

2.3.1

Równanie opisujące standardową molową entalpię swobodną (funkcję Gibbsa) *zewnątrznej* warstwy CoO ma postać:

$$G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{bulk}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) = G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

2.3.2

Równanie opisujące standardową molową entalpię swobodną (funkcję Gibbsa) *wewnętrznej* warstwy Co ma postać:

$$\begin{aligned} G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) &= G_{bulk}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) \end{aligned}$$

Wyrażenie w nawiasie podaje dodatkowe ciśnienie w warstwie wewnętrznej (patrz: Wskazówka)

2.3.3

Standardowa entalpia swobodna reakcji (1) dla nanocząstek otoczonych podwójną warstwą wynosi:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1, r_a, r_b) &= G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = \\ &= G^\circ(\text{CoO}, s) + G^\circ(\text{H}_2, gas) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, gas) - G^\circ(\text{Co}, s) + \\ &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) \end{aligned}$$

2.3.4.

Z uwzględnieniem przyjętego założenia:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(1, r_a, r_b) &= \Delta_r G^\circ(1, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co}) = \\ &= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right)\end{aligned}$$

Człon w nawiasie po prawej stronie równania ma wartość dodatnią:

$$= 6,56 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$\Delta_r G^\circ(1, r_0)$ jest wprost proporcjonalny do $\left(\frac{1}{r_0}\right)$. Prawidłowy jest wykres (a).

2.3.5.

Samorzutny proces z lewa na prawo (1) jest możliwy, gdy $\Delta_r G(1, r_0) \leq 0$, i:

$$\Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Człon w nawiasie po lewej stronie równania jest dodatni. Lewa strona nierówności staje się bardziej dodatnia ze zmniejszaniem się wartości r_0 . Dla pewnej wartości r_0 nierówność ta przestanie być spełniona i samorzutne utlenianie nie będzie zachodzić.

Aby uchronić nanocząstki przed utlenianiem, w tym przypadku należy zmniejszyć promień r_0 .

Prawidłowa jest odpowiedź (b).

Rozwiązanie zadania 3.

3.1.1 Sumaryczne równanie reakcji:



Równanie kinetyczne dla substancji X:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$$

3.1.2 W warunkach stanu stacjonarnego

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X] = k_1[B][X]^2,$$

skąd otrzymujemy

$$[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$$

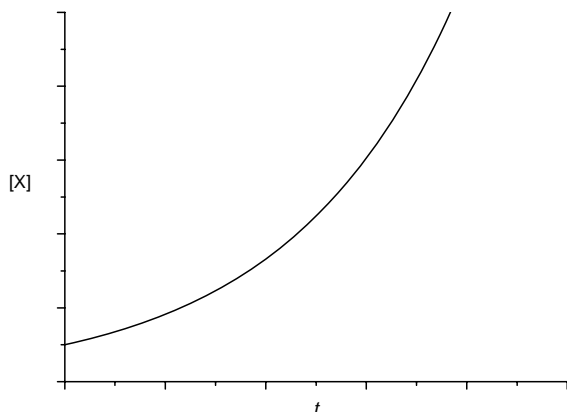
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$$

Cząstkowy rząd reakcji wynosi 2 względem D, -1 względem B; całkowity rząd reakcji wynosi 1

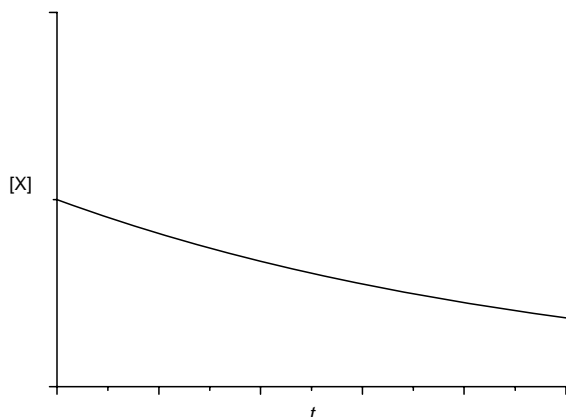
3.2.1 W układzie otwartym początkowa szybkość reakcji wynosi:

$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$$

1) Jeśli $[X]_0 > k_2/k_1$, to $d[X]/dt > 0$ dla każdego czasu i stężenie X rośnie monotonicznie:



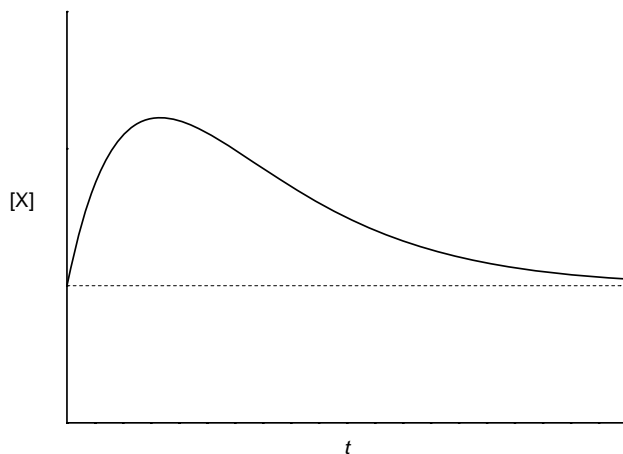
2) Jeśli $[X]_0 < k_2/k_1$, to $d[X]/dt < 0$ dla każdego czasu i stężenie X monotonicznie maleje:



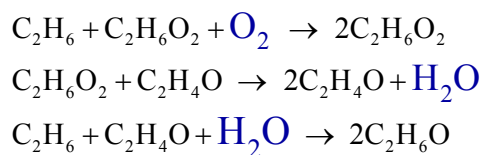
3.2.2 W układzie zamkniętym początkowa szybkość reakcji wynosi:

$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0 = [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

Stąd, na początku biegu reakcji, [X] rośnie, ale nie może narastać w nieskończoność i w końcu powraca do wartości początkowej, ponieważ druga reakcja ma charakter nieodwracalny:



3.3.1 X – C₂H₆O₂, Y – C₂H₄O, P – C₂H₆O.



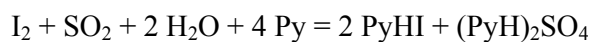
3.4.1 W najwyższej możliwej temperaturze stałe szybkości przyjmują jednakowe wartości:

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

Rozwiązanie zadania 4.

4.1. Równanie:



(nieuwzględnienie tworzenia soli pirydynowej powodowało obniżenie liczby punktów)

4.2.1. Obliczenie wartości T:

$$\begin{aligned} M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= 230,05 & 2M(\text{H}_2\text{O}) &= 36,04 \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 1,3520 \cdot 36,04 / 230,05 = 0,2118 \text{ g} = 211,8 \text{ mg} \\ T &= 211,8 / 12,20 = 17,36 \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

4.2.2. Obliczenie wartości T:

$$\text{Objętość jodu zużyta na 10 ml czystego CH}_3\text{OH} = 2,20 \cdot 10,00 / 25,00 = 0,88 \text{ ml}$$

$$T = 21,537 \cdot 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,88) = 9,87 \text{ mg/ml}$$

Dokładniejsze obliczenie:

10,00 ml roztworu zawiera $(1000,0 - 21,5) \times 10,00 / 1000,0 = 9,785$ ml metanolu

Objętość jodu zużyta na 9,785 ml czystego $\text{CH}_3\text{OH} = 2,20 \cdot 9,785 / 25,00 = 0,86$ ml

$$T = 21,537 \cdot 0,01 \cdot 10^3 / (22,70 - 0,86) = 9,86 \text{ mg/ml}$$

4.2.3. Obliczenie wartości T:

Sposób 1.

Niech 1 ml CH_3OH zawiera x mg H_2O , wtedy 1 ml **A** zawiera $((1,000 - 0,006) \cdot x + 5,624)$ mg H_2O .

$$15,00 \cdot T = 22,45 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) - 1. \text{ miareczkowanie}$$

$$10,00 \cdot T = 25,00 \cdot x + 10,79 \cdot (0,994 \cdot x + 5,624) - 2. \text{ miareczkowanie}$$

Stąd, $x = 1,13$ mg/ml, $T = 10,09$ mg/ml (10,10 bez uwzględniania czynnika 0,994)

Sposób 2.

Niech y ml **B** zostanie zużyte na miareczkowanie wody, zawartej w 1 ml CH_3OH .

$$\text{Wtedy } T = \frac{22,45 \cdot 5,624}{15,00 - 22,45 \cdot 0,994 \cdot y} \text{ (1. miareczkowanie) =}$$

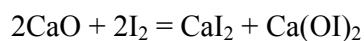
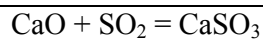
$$\frac{10,79 \cdot 5,624}{10,00 - 25,00y - 10,79y} \text{ (2. miareczkowanie).}$$

Stąd, $y = 0,1116$ oraz $T = 10,10$ mg/ml

$T = 10,09$ mg/ml (10,10 bez uwzględniania czynnika 0,994)

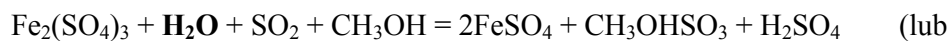
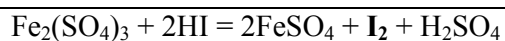
(uwzględnianie lub nie czynnika 0,994 nie miało wpływu na ocenę)

4.3. Równania:



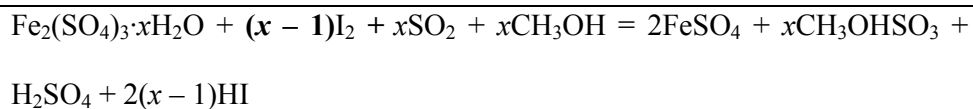
(Zamiast CaO można napisać Ca(OH)₂)

4.4.1 Równania:



w postaci jonowej)

4.4.2. Równanie:



4.4.3. Skład krystalicznego hydratu:

$$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 399.9 + 18.02x$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = \frac{0.6387 \cdot 18.02x}{(399.9 + 18.02x)};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = 10,59(\text{ml}) \times 15,46(\text{mg/ml}) \times 0,001(\text{g/mg}) \times \frac{x}{x-1}$$

Stąd:

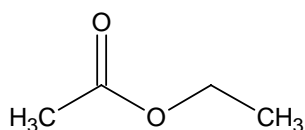
$$0,1637 \cdot (399,9 + 18,02x) = 11,51x - 11,51;$$

$$x = 8,994$$

Wzór: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; $x = 9$

Rozwiązanie zadania 5.

5.1.1 Wzór strukturalny związku **D**:



Octan etylu, etanian etylu

Za poprawną odpowiedź uznawano również wzór skrócony ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), wzór z użyciem skrótów nazw podstawników (Me, Et, Ac) lub podanie tylko nazwy systematycznej związku

D.

5.1.2

ketony	etery	acetale	estry	alkohole	aldehydy	glikole
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5.1.3 Wydajność związku **D** można oszacować przy założeniu, że składniki reakcji są w równowadze, a stała równowagi nie zależy od temperatury i składu mieszaniny.

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \cdot 1.15} = 4.2$$

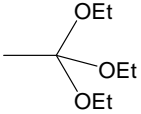
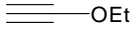
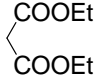
Na podstawie wyznaczonej wartości stałej równowagi obliczamy wydajność (x) w mieszaninie o początkowym składzie molowym 1 : 1:

$$4,2 = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

Wydajność $x = 67\%$

Maksimum punktów przyznawano dla wartości $67 \pm 1\%$. Częściową punktację przyznawano za stwierdzenie, że mieszanina jest w równowadze i wskazanie, że wydajność będzie mniejsza niż 85%.

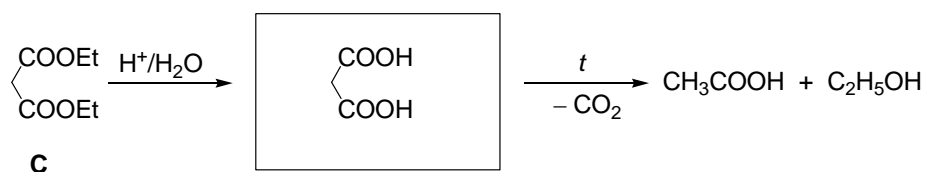
5.2.1 Wzory strukturalne A, B i C.

 <p style="text-align: center;">$\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$</p> <p style="text-align: center;">ortoocetan trietylu, 1,1,1- trietoksyetan</p>	 <p style="text-align: center;">$\text{HC}\equiv\text{COEt}$</p> <p style="text-align: center;">etoksyacetylen, eter etynyloetylowy</p>	 <p style="text-align: center;">$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$</p> <p style="text-align: center;">malonian dietylu</p>
A	B	C

Połowę punktacji przyznawano za podanie tylko samej nazwy danego związku.

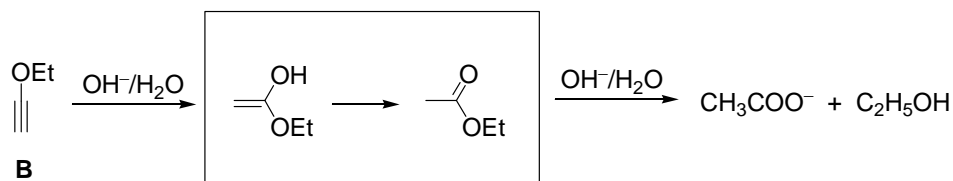
5.2.2 Związki pośrednie tworzące się podczas kwasowej hydrolizy związku C oraz zasadowej hydrolizy związku B.

a) Kwas malonowy



Częściową punktację przyznawano za podanie malonianu monoetylu.

b) W pierwszym etapie hydrolizy etoksyacetyleny, w wyniku przyłączenia grupy hydroksylowej do potrójnego wiązania, powstaje niestabilna forma enolowa octanu etylu, która natychmiast przekształca się w octan etylu.

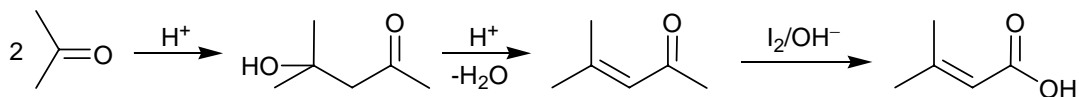


Połowa punktacji za wskazanie tylko jednego z podanych w ramce wzorów.

Nie przyznawano punktów za błędne wskazanie hydrolizy wiązania eterowego do hipotetycznego hydroksyacetyleny, ani też za podanie ketenu lub diketenu.

5.3.1 Wzór strukturalny kwasu senecjowego i schemat reakcji prowadzący do soli sodowej SA z acetonu.

Synteza z acetonu obejmuje kondensację aldolową, eliminację cząsteczki wody i reakcję jodoformową:

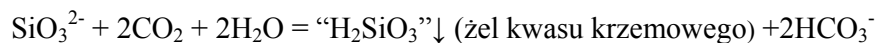


5.3.2 Wzór związku E.

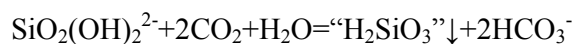
Jodoform, trijodometan, CHI_3

Zadanie 6. Krzemiany jako podstawowy składnik skorupy ziemskiej

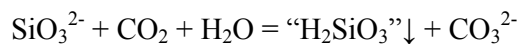
6.1.1



albo

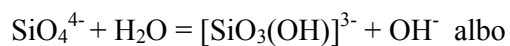


albo



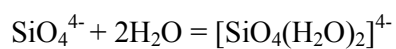
6.1.2

a) protonowanie jonów ortokrzemianowych prowadzące do tworzenia grup Si-OH



Tak Nie

b) tworzenie uwodnionych anionów $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$



Tak Nie

c) polikondensacja jonów ortokrzemianowych prowadząca do tworzenia wiązań Si-O-Si

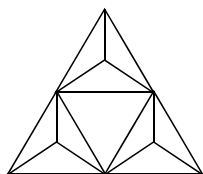


Tak Nie

6.2.1 $n = 6$ (zakładając stopień utlenienia krzemu (+4) i tlenu (-2), albo biorąc pod uwagę strukturę i ładunek jonu ortokrzemianu (-4))

6.2.2 $\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$, tzn. trzy atomy tlenu wiążące sąsiednie czworościany.

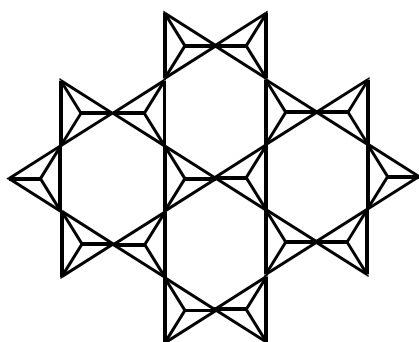
6.2.3



Obliczenia:

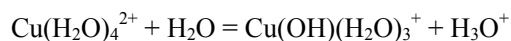
$m=4$ (zakładając stopień utlenienia krzemu (+4) i tlenu (-2), albo biorąc pod uwagę strukturę i ładunek jonu ortokrzemianowego (-4))

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$, tzn. wzór czworościanu ma teraz postać $\text{SiO}_{2,5}$, co jest możliwe, gdy 1 atom O należy do tego czworościanu, a pozostałe trzy są wspólne dla dwóch czworościanów (wnoszą udział $=3/2$). Taka sytuacja jest możliwa, jeżeli czworościany są ustawione na jednej płaszczyźnie i połączone wierzchołkami podstaw.



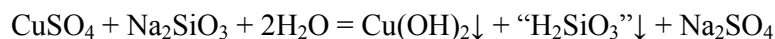
6.3.1

pH = 4



$$[\text{H}^+] \approx (c K_a^1)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ pH} = -\log[\text{H}^+] = 4$$

6.3.2



Ta (albo te) reakcja(e) (pomijając tworzenie krzemianu miedzi) może(ga) być wyprowadzone na podstawie reakcji opisujących wzajemnie wzmacniające się procesy hydrolizy. Wynika to z poprzednich części zadania: pH LGL jest większe niż 7 (patrz pytanie 6.2), a pH roztworu siarczanu miedzi jest mniejsze od 7 (patrz 6.3.1).

Zadanie 7. Miażdżycza tętnic a produkty pośrednie biosyntezy cholesterolu

7.1.1 E2-E4 katalizują jeden taki sam (i tylko jeden) typ reakcji. Jedyna reakcja, jaka może być przeprowadzona trzy razy z rzędu to monofosforylowanie (inne typy reakcji nie są związane ani z początkowymi, ani końcowymi produktami). Taki wybór sugeruje także obecność reszty pirofosforanowej w IPP i uwalnianie produktów nieorganicznych (wliczając fosforan nieorganiczny) podczas samorzutnego rozkładu związku X1.

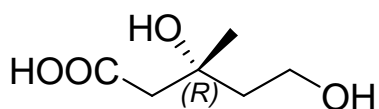
X jest kwasem monokarboksylowym zbudowanym z atomów trzech pierwiastków: węgla, wodoru i tlenu. Nie zawiera on ani siarki, która wchodzi w skład CoA, ani fosforu, który jest wprowadzany do produktów pośrednich na drodze od HMG-CoA do IPP albo jest również obecny w CoA. Dlatego E1 katalizuje niehydrolityczne odejście CoA z HMG-CoA i nie jest zaangażowany w fosforylowanie. Ponieważ woda nie jest substratem w tej reakcji, uwalnianie CoA musi być związane z inną reakcją, która narusza grupę karboksylową zestryfikowaną w HMG-CoA. Jedyny możliwy wariant to 4-elektronowa redukcja do grupy hydroksylowej. E1 nie może katalizować dehydratacji ze względu na czynność optyczną związku X (eliminacja wody prowadzi do utraty centrum stereogenicznego). Reakcja dekarboksylacji jest wykluczona, ponieważ X, będąc kwasem, musi zawierać grupę karboksylową. Utlenianie

trzeciorzędowej grupy hydroksylowej w HMG-CoA według mechanizmu β -oksydacji jest niemożliwe. Dalszy dowód wynika z faktu, że grupa karboksylowa początkowo włączona w tworzenie wiązania tioestrowego jest obecna jako podstawnik przy grupie hydroksylowej w IPP. A więc:

E1 4, 5

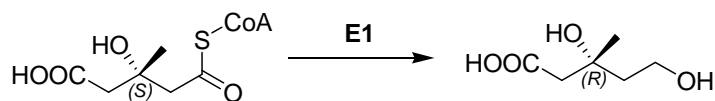
E3 6

7.1.2 Biorąc pod uwagę typ reakcji katalizowanej przez **E1** i konfigurację stereochemiczną HMG-CoA, wzór strukturalny związku **X** jest następujący:

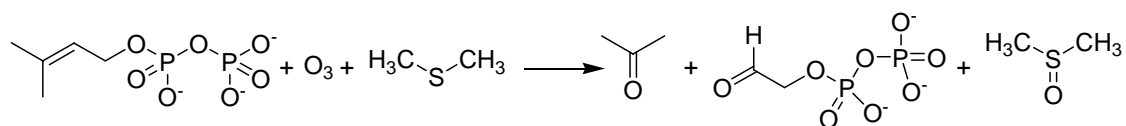


X, kwas mewalonowy

Zauważ, że konfiguracja absolutna centrum stereogenicznego zmieniła się jako rezultat przekształcenia HMG-CoA w kwas mewalonowy ze względu na zmianę ważności podstawników.



7.2.1 Równanie reakcji ozonolizy z jednoczesną redukcją:



7.2.2 Cząsteczka DAP zawiera tylko jeden atom węgla, który może być włączony w tworzenie wiązania C–C podczas biosyntezy związku **Y**. Niezależnie od drogi, na której DAP

jest wbudowywany do związku **Y**, ozonoliza tego fragmentu prowadzi do ketonu dimetylowego (acetonu). (Patrz reakcja ozonolizy DAP w p. 7.2.1). Dlatego aceton można jednoznacznie przyporządkować do związku **Y1**, ponieważ zawiera on 3 atomy węgla (**Y2** i **Y3** zawierają odpowiednio 5 i 4 atomy węgla). Biorąc pod uwagę stosunek produktów ozonolizy, otrzymujemy:

$$n_Y(C) = 2n_{Y1}(C) + 4n_{Y2}(C) + n_{Y3}(C) = 2 \cdot 3 + 4 \cdot 5 + 4 = 30$$

Związek **Y** jest cząsteczką acykliczną, dlatego reszty DAP mogą się znaleźć tylko na jego końcach. Związek **Y** ma tylko dwa końce, ponieważ IPP zawiera tylko dwa miejsca podatne na wydłużenie (przynajmniej trzy takie miejsca potrzebne są, aby uzyskać cząsteczkę rozgałęzioną). Ponieważ w wyniku ozonolizy jednej cząsteczki związku **Y** powstają dwie cząsteczki acetonu, to **Y** zawiera 30 atomów węgla.

Aby ustalić liczbę atomów wodoru należy uwzględnić podwójne wiązanie w związku **Y**. Tworzenie każdego podwójnego wiązania zmniejsza o 2 liczbę atomów wodoru w porównaniu do sumy atomów wodoru w substancjach wyjściowych. Stosunek **Y** do sumy liczby cząsteczek produktów jego ozonolizy wynosi 1:7 (2+4+1), co odpowiada 6 wiązaniom podwójnym w związku **Y**. Stąd stosując ogólny wzór dla alkanów otrzymujemy:

$$n(H) = 2 \cdot n_Y(C) + 2 - 2 \cdot n_{c=c} = 30 \cdot 2 + 2 - 6 \cdot 2 = 50$$

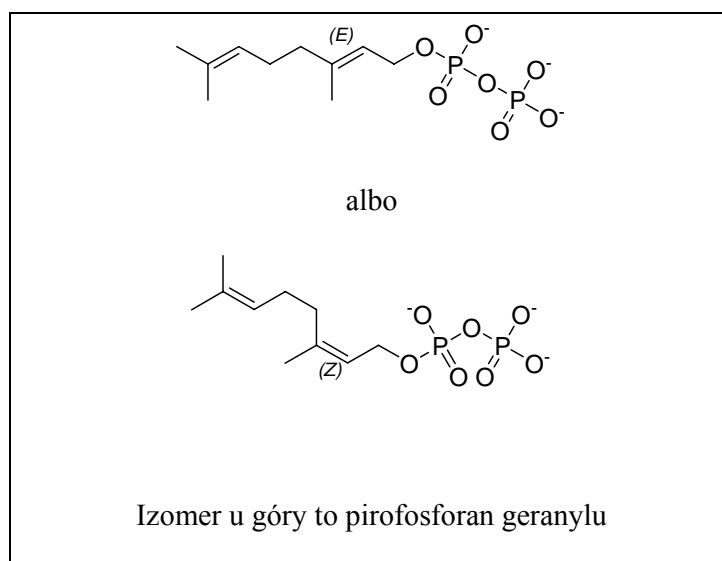
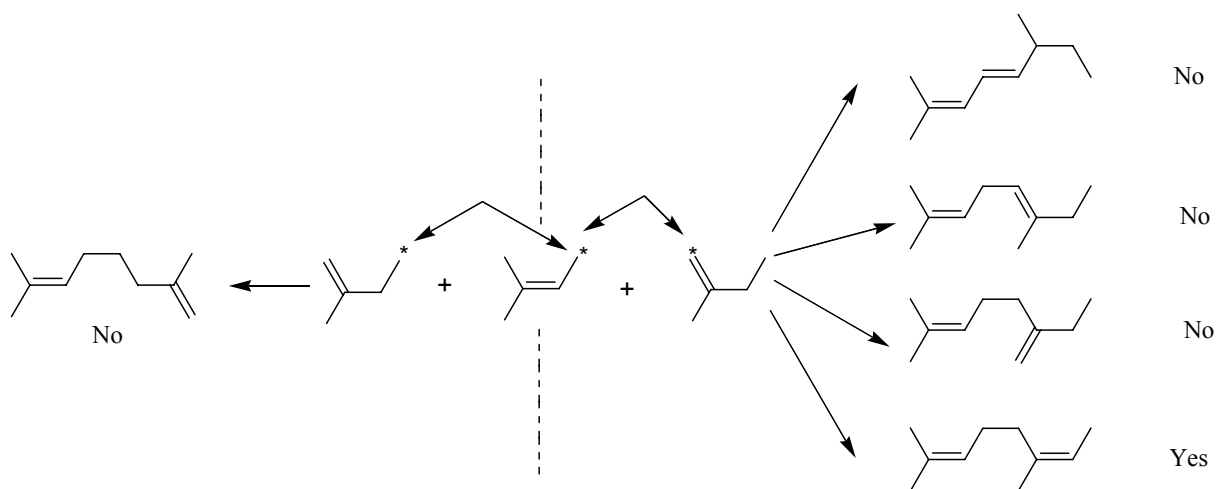
a zatem związek **Y** (skwalen) ma następujący wzór sumaryczny: $C_{30}H_{50}$

7.2.3 IPP i DAP są izomerami zawierającymi po 5 atomów węgla. Ponieważ wszystkie atomy węgla tych substancji są wbudowane w związek **Y**, można obliczyć całkowitą liczbę cząsteczek IPP i DAP potrzebnych do syntezy **Y**:

$$n(IPP \& DAP) = n_Y(C) / 5 = 30 / 5 = 6$$

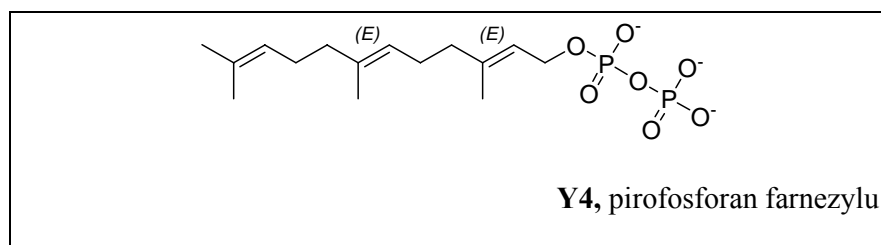
Liczba cząsteczek DAP została ustalona wyżej i wynosi 2, a więc ustalamy, że do syntezy związku **Y** potrzeba 4 cząsteczki IPP.

7.2.4 Wszystkie możliwe kombinacje nienaruszające szkieletu węglowodorowego pokazane są poniżej (fragmentów pirofosforanowych nie pokazano). Dwie grupy produktów różniące się liczbą atomów węgla wchodzących w reakcje sprzęgania są oddzielone linią przerywaną. Fragmenty IPP powinny być przyłączone do DAP tak, aby ozonoliza produktu prowadziła do związku **Y2** zawierającego 5 atomów węgla. Tylko jeden wariant jest możliwy, gdy nie uwzględnimy elementów stereochemicznych oraz dwa, gdy te elementy uwzględnimy:

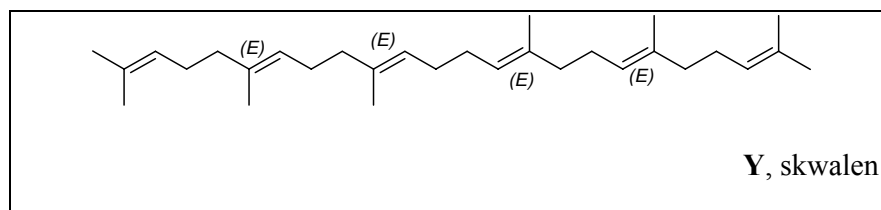


7.2.5 Z analizy Schematu 2 wynika, że związek **Y4** zawiera 15 atomów węgla albo 1 fragment DAP i 2 fragmenty IPP, te ostatnie przyłączane kolejno do poprzedniego. Należy

zaznaczyć, że **Y3** nie może wchodzić w skład dwu reszt węglowodorowych tworzących związek **Y4**, ponieważ **Y3** tworzy się jako rezultat ozonolizy w stosunku molowym 1:1 do **Y**. Dlatego wnioskujemy, że fosforan geranylu jest związkiem pośrednim na drodze syntezy związku **Y** (wszystkie wiązania podwójne mają konfigurację *trans*). Przyłączenie następnego fragmentu IPP do fosforanu geranylu prowadzi do produktu, który po ozonolizie tworzy 1 cząsteczkę **Y1** i 2 cząsteczki **Y2**. Stąd wzór strukturalny **Y4** jest następujący:



Po połączeniu dwu fragmentów **Y4** i biorąc pod uwagę, że podwójne wiązanie pomiędzy nimi redukuje się ustalamy wzór strukturalny związku **Y**:



Zadanie 8. ATRP pozwala na wytworzenie nowych polimerów

8.1.1 Wyrażenia na szybkości elementarnych etapów mechanizmu ATRP: aktywacji (v_{act}), dezaktywacji (v_{deact}), rozwijania (propagacji) (v_p) i zakańczania (terminacji) (v_t):

$$v_{\text{act}} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-Hal}] \cdot [\text{CuHal}(\text{Ligand})_k]$$

$$v_{\text{deact}} = k_{\text{deact}} \cdot [\text{R}^\cdot] \cdot [\text{CuHal}_2(\text{Ligand})_k]$$

$$v_p = k_p \cdot [R \cdot] \cdot [M]$$

$$v_t = 2k_t \cdot [R \cdot]^2$$

8.1.2 Ponieważ wszystkie łańcuchy rosną z równą szybkością, proces przebiega jako polimeryzacja żyjąca. Rodnikowa żyjąca polimeryzacja jest możliwa tylko wtedy, gdy stężenie aktywnych rodników jest tak małe, że zapobiega rozwijaniu i terminacji łańcucha. A więc:

$$v_{\text{deact}} \gg v_{\text{act}}$$

Udział aktywnych rodników musi być mały, zatem równowaga jest przesunięta w kierunku „śpiącej” (ang. *dormant*) substancji:

$$v_{\text{deact}} \gg v_p$$

Szybkość rozwijania (propagacji) łańcucha powinna być dużo mniejsza niż szybkość dezaktywacji, aby utrzymana została stała szybkość narastania:

$$v_{\text{deact}} \gg v_t$$

Terminacja nie następuje, ponieważ całkowita liczba łańcuchów polimeru jest równa pewnej stałej wartości – liczbie cząsteczek inicjatora.

8.2.1 Pierwszy wariant:

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R \cdot] t) \quad \text{lub} \quad n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p [R \cdot] t)$$

Ilość monomeru MMA pozostającego po polimeryzacji w ciągu 1400 s wynosi:

$$31.0 \cdot \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 20.8 \text{ mmol.}$$

Ilość monomeru zużytego w czasie polimeryzacji: $31 - 20,8 = 10,2$ mmol

Masa otrzymanego polimeru wynosi: $m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03$ g

Drugi wariant

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [R \cdot] t) \quad \text{albo} \quad n(MMA) = n_0(MMA) \exp(-k_p [R \cdot] t)$$

Ilość monomeru MMA zużytego w ciągu 1400 sekund polimeryzacji wynosi:

$$\Delta n(MMA) = n_0(MMA)(1 - \exp(-k_p \cdot [R^*] \cdot t)) = 31.0 \cdot (1 - 1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400) = 10.2 \text{ mmol}$$

Masa otrzymanego polimeru wynosi: $m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g}$

Trzeci wariant

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p[R \cdot]t = -1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1400 = -0.398$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = e^{-0.398} = 0.672$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{n(MMA)}{n_0(MMA)}$$

$$n(MMA) = 0.672 \cdot n_0(MMA) = 20.8 \text{ mmol}$$

Ilość zużytego monomeru w czasie polimeryzacji wynosi: $31 - 20,8 = 10,2 \text{ mmol}$

Masa otrzymanego polimeru wynosi: $m = \Delta n(MMA) \cdot M(MMA) = (10.2/1000) \cdot 100.1 = 1.03 \text{ g}$

8.2.2 Obliczenie stopnia polimeryzacji (DP) otrzymanego polimeru.

Liczba rosnących łańcuchów jest równa liczbie cząsteczek TsCl (0,12 mmol)

w pierwszym etapie zużywa się 7,3 mmoli MMA (0,73/100,1).

Całkowita ilość monomeru na początku drugiego etapu wynosi: $23,7 + 23,7 = 47,4 \text{ mmol}$.

Ponieważ monomery mają taką samą reaktywność, będą włączane w polimeryzację z taką samą szybkością.

Ilość monomerów zużytych w czasie drugiego etapu wynosi:

$$\Delta n = n_0(1 - \exp(-k_p[R \cdot]t)) = 47.4(1 - \exp(-1616 \cdot 1.76 \cdot 10^{-7} \cdot 1295)) = 14.6 \text{ mmol.}$$

W efekcie polimeryzacji uległo $7,3 + 14,6 = 21,9 \text{ mmol}$ monomerów w czasie dwóch etapów reakcji.

DP = $21,9/0,12 = 182,5$ (za poprawne uznawano wartości z zakresu 182-183)

8.2.3 Struktura otrzymanego polimeru.

Produktem polimeryzacji jest kopolimer blokowy, ponieważ został on otrzymany w wyniku sekwencyjnej polimeryzacji żywych łańcuchów.

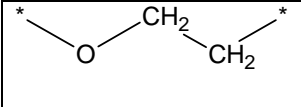
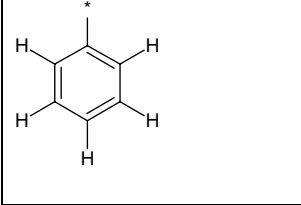
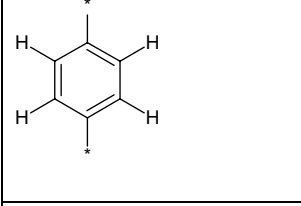
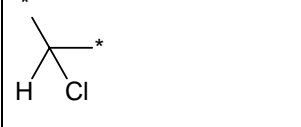
Pierwszy blok jest zbudowany tylko z jednostek MMA.

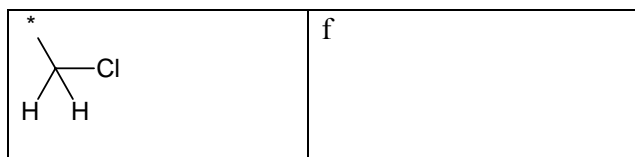
DP wynosi: $7,3/0,12 = 60,8 \approx 61$ jednostek monomeru.

Drugi blok został otrzymany w wyniku kopolimeryzacji dwóch konkurujących monomerów o tej samej reaktywności. Zatem jest to kopolimer statystyczny. Frakcje A i B w drugim bloku są równe, ponieważ ich stężenia w mieszaninie reakcyjnej na początku drugiego etapu były równe. DP drugiego bloku wynosi $183-61 = 122$ jednostek monomeru (za poprawny uznawano wynik 121 lub 122; patrz punkt 8.2.2).

Ts-A ₆₁ -block-(A-stat-B) ₆₁ -Cl or Ts-A ₆₁ -block-(A ₆₁ -stat-B ₆₁)-Cl

8.3.1 Przypisanie sygnałów ¹H NMR do odpowiednich fragmentów strukturalnych.

	a, b, g
	c
	d
	e



8.3.2 Wyznaczenie ułamków molowych jednostek C i D oraz mas cząsteczkowych P1 i P2.

Intensywność multipletów **b** i **g** wynosi 40,2, a więc na 1 proton przypada intensywność $40,2/4/58=0,173$ dla obu widm kopolimerów

Intensywność multipletu **c** wynosi 13,0, co stanowi ekwiwalent $13,0/0,173=75$ protonów. Biorąc pod uwagę, że każdy pierścień styrenu ma 5 protonów aromatycznych, DP bloku styrenowego wynosi: $75/5=15$.

Udział molowy frakcji jednostek styrenowych w P1 wynosi $15/(15+58) = 20,5\%$

Intensywność multipletu **d** wynosi 10,4, co stanowi ekwiwalent $10,4/0,173=60$ protonów.

Ponieważ każda jednostka monomeru *p*-chlorometylostyrenu ma 4 protony, DP dla PCS wynosi $60/4=15$.

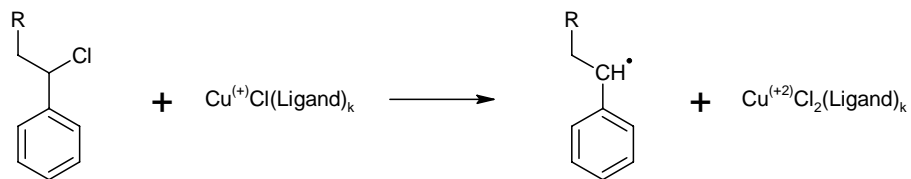
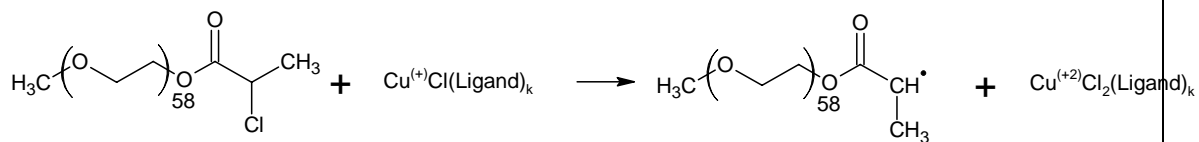
Udział molowy frakcji D wynosi $15/(15+58) = 20,5\%$

$$M(P1) = 15,03 + 58 \cdot 44,05 + 72,06 + 15 \cdot 104,15 + 35,45 = 4240$$

$$M(P2) = 15,03 + 58 \cdot 44,05 + 72,06 + 15 \cdot 152,62 + 35,45 = 4967$$

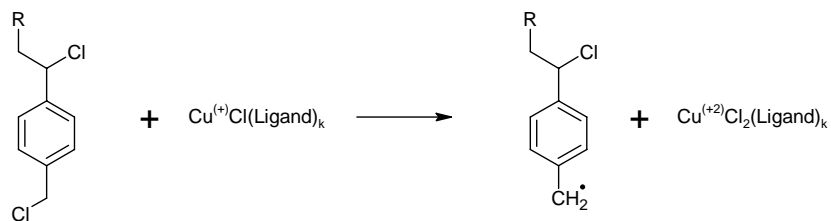
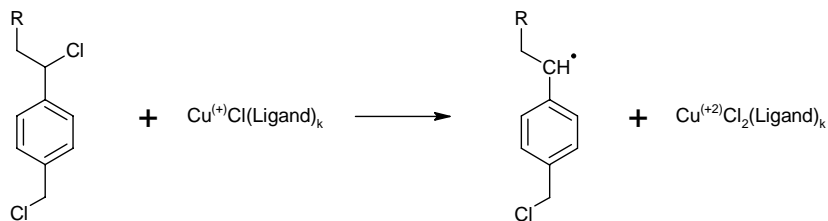
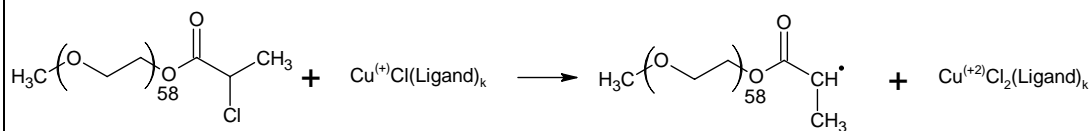
8.3.3 Wszystkie możliwe reakcje aktywacji, zachodzące w trakcie syntezy P1 i P2.

P1:



R oznacza fragment makroinicjatora z jedną albo kilkoma przyłączonymi jednostkami styrenowymi.

P2:



R oznacza fragment makroinicjatora z jedną albo kilkoma przyłączonymi jednostkami p-chlorometylostyrenowymi.

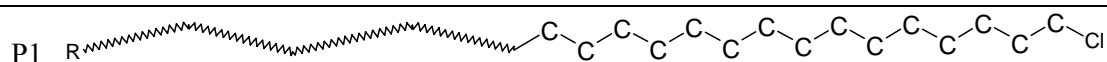
8.3.4 Struktura P1 i jedna z możliwych struktur P2.

P1 jest kopolimerem blokowym utworzonym z PEO and PS. Blok PS zawiera 15 jednostek.

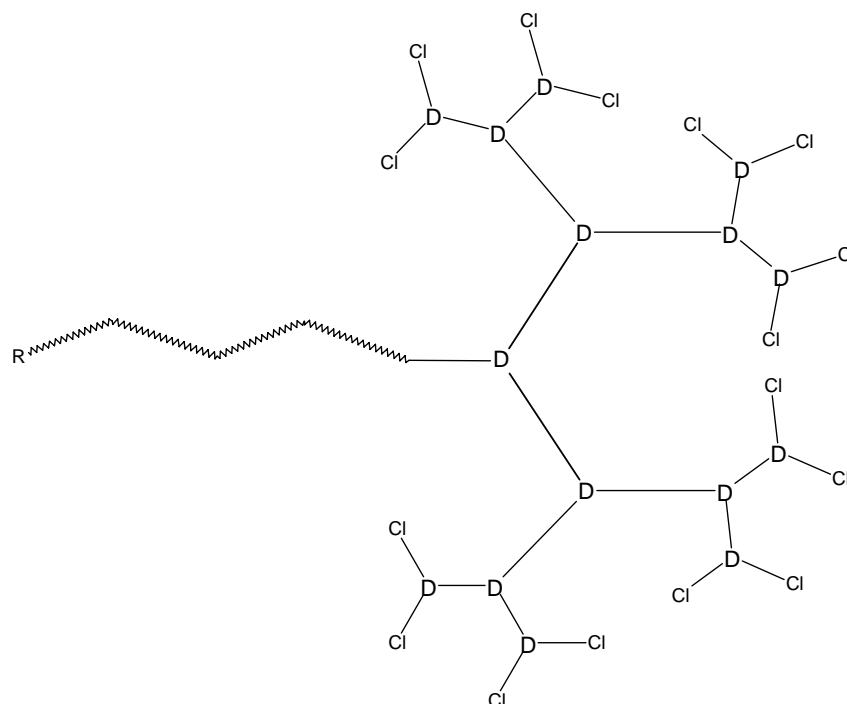
P2 jest kopolimerem blokowym złożonym z bloku PEO i rozgałęzionego bloku styrenowego.

Intensywność integralna multipletu **f** wynosi 2,75, więc $2,75/0,173=15,9$, co stanowi około 16 protonów albo 8 grup chlorometylowych.

Jeśli w cząsteczce P2 nie ma żadnego rozgałęzienia, to zawiera ona 15 grup chlorometylowych. Każde rozgałęzienie zmniejsza tę liczbę o 1. Dlatego P2 ma $15-8 = 7$ rozgałęzień. Każda struktura z 7 rozgałęzieniami jest poprawna, jeśli każda jednostka monomeru jest połączona z nie więcej niż 3 inne jednostki monomeru.



P2



ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Rozwiązanie zadania 1.

1.1. Należało wykonać preparatywny rozdział chromatograficzny mieszaniny trzech aminokwasów. Na specjalnej płytce z wgłębieniami, do których wlewano próbki wycieku z poszczególnych probówek (frakcji chromatograficznych), należało wykonać próby jakościowe z TNBS. Następnie należało oszacować intensywność powstałego zabarwienia (w skali 0, 1, 2, 3) w każdym wgłębieniu. Na tej podstawie trzeba było wytypować odpowiednie frakcje do zebrania trzech pików chromatograficznych.

Punktowany był prawidłowy wybór odpowiednich pików chromatograficznych.

1.2. Drugi etap rozwiązywania tego zadania polegał na ilościowym oznaczeniu zawartości poszczególnych aminokwasów metodą spektrofotometryczną. Należało przygotować badane roztwory oraz odpowiednie ślepe próby w kuwetach. Pomiary spektrofotometryczne

wykonywały osoby z obsługi technicznej. Zawodnicy otrzymywali widma spektrofotometryczne, z których mieli za zadanie wyznaczyć wartość absorpcji przy odpowiedniej długości fali.

Punktowany był sposób analizy widma.

1.3.

$$\text{zawartość aminokwasu w mieszaninie} = \frac{A_{\lambda} \cdot n \cdot V \cdot M_w}{\varepsilon \cdot l}$$

gdzie: A_{λ} = absorpcja próbki odczytana z widma;

l = długość drogi optycznej (1,0 cm);

n = współczynnik rozcieńczenia jako stosunek 0,1 ml próbki analizowanego roztworu do końcowej objętości roztworu (w ml) w kuwecie (danego piklu chromatograficznego);

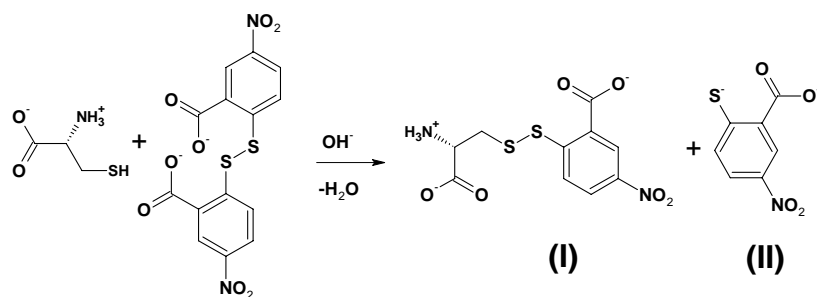
V = objętość połączonych frakcji danego piklu;

M_w = masa molowa aminokwasu;

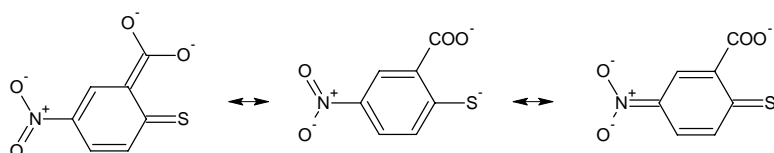
ε = molowy współczynnik absorpcji produktu reakcji odpowiedniego odczynnika z aminokwasem.

Punktowany był sposób obliczenia i uzyskany wynik zawartości aminokwasu, przy czym najistotniejszym elementem oceny była wartość absorpcji odczytana z widma. Rezultaty były weryfikowane przez organizatorów i w przypadku zgodności wartości absorpcji (w pewnym zakresie tolerancji, 15 – 20%) z rzeczywistą zawartością danego aminokwasu w próbce zawodnik otrzymywał najwyższą notę. Błędy obliczeniowe, np. zastosowanie złego wzoru do obliczenia zawartości aminokwasu, powodowały tylko nieznaczną utratę punktów.

1.4. Jak podano w treści zadania, w wyniku tej reakcji tworzy się mieszanina disulfidu (I) i kwasu 2-tio-5-nitrobenzoesowego (II).



W środowisku lekko zasadowym grupa tiolowa w związku (II) ulega jonizacji i tworzy się anion tiofenolanowy. Struktury rezonansowe można przedstawić następująco:



Struktura elektronowa asymetrycznego disulfidu (I) nie różni się znacząco od struktury oryginalnego odczynnika Hellmanna. Można więc sądzić, że związkiem odpowiedzialnym za zabarwienie jest anion tiofenolanowy (forma zawierająca wiązanie C=S).

Zadanie laboratoryjne 2.

2.1a, 2.2, 2.3. Wartości końcowych objętości $V_{1,f}$, $V_{2,f}$ i $V_{3,f}$ były oceniane według następującego schematu:

$$\Delta V = |V_{\text{podana}} - V_{\text{prawdziwa}}|$$

V_{podana} oznacza $V_{1,f}$, bądź $V_{2,f}$, bądź $V_{3,f}$, $V_{\text{prawdziwa}}$ to objętość idealna, jaka powinna być zanotowana w eksperymencie nieobarczonym żadnym błędem.

Wartość ΔV	Liczba punktów
$\Delta V \leq \Delta V_{\text{oczekiwana}}$	25
$\Delta V \geq \Delta V_{\text{akceptowalna}}$	0

$\Delta V_{\text{oczekiwana}} \leq \Delta V \leq \Delta V_{\text{akceptowalna}}$	$25 \times \left(\frac{\Delta V_{\text{acceptable}} - \Delta V}{\Delta V_{\text{acceptable}} - \Delta V_{\text{expected}}} \right)$
--	--

Wartości $\Delta V_{\text{oczekiwana}}$ i $\Delta V_{\text{akceptowalna}}$ (w ml) podane są w poniższej Tabeli.

	ΔV , mL	
	Oczekiwana	akceptowalna
$V_{1,f}$	0,10	0,25
$V_{2,f}$	0,15	0,40
$V_{3,f}$	0,15	0,40

2.1b Obliczenie stężenia NaOH

$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times V(\text{aliquot})}{V(\text{flask}) \times V(\text{NaOH})} = \frac{1.214 \text{ (mol/L)} \times 10.00 \text{ (mL)} \times 10.00 \text{ (mL)}}{100.0 \text{ (mL)} \times V_{1,f} \text{ (mL)}}$

2.4 Obliczenie masy CO_3^{2-}

$m(\text{CO}_3^{2-}) \text{ (g)} =$ $M(\text{CO}_3^{2-}) \times 1/2 \times \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_{1,f} - V_{3,f}) \times V(\text{flask})}{V(\text{aliquot})} =$ $= 60,01 \text{ (g/mol)} \times 1/2 \times \frac{c(\text{NaOH}) \text{ (mol/L)} \times (V_{1,f} - V_{3,f}) \text{ (mL)} \times 100.0 \text{ (mL)}}{10.00 \text{ (mL)}} \times 0.001 \text{ (L/mL)}$
--

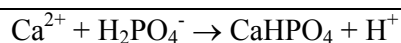
2.5 Obliczenie masy HPO_4^{2-}

$$\begin{aligned} m(\text{HPO}_4^{2-}) \text{ (g)} &= \\ &= M(\text{HPO}_4^{2-}) \times \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_{3,f} - V_{2,f}) \times V(\text{flask})}{V(\text{aliquot})} = \\ &= 95.98 \text{ (g/mol)} \times \frac{c(\text{NaOH}) \text{ (mol/L)} \times (V_{3,f} - V_{2,f}) \text{ (mL)} \times 100.0 \text{ (mL)}}{10.00 \text{ (mL)}} \times 0.001 \text{ (L/mL)} = \\ &= \\ & \qquad \qquad \qquad m(\text{HPO}_4^{2-}) = \text{_____ g} \end{aligned}$$

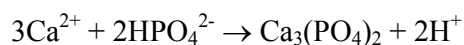
2.1b, 2.4, 2.5. Obliczenia oceniane są według następujących kryteriów:

- 1) porównanie wyniku liczbowego (z **uwzględnieniem liczby cyfr znaczących !**) podanego przez zawodnika z wynikiem otrzymanym z danych zawodnika na podstawie prawidłowych obliczeń;
- 2) sprawdzenie sposobu obliczeń, przeprowadzonych przez zawodnika

2.6a



lub



W czasie tych reakcji uwalniają się protony, wpływające na wyniki miareczkowań.

2.6b

Pomyłka	Błąd	
	zawartość CO_3^{2-}	zawartość HPO_4^{2-}
Poniżej pH 4,5 (pierwszy punkt końcowy, V_2) H_2CO_3 nie jest miareczkowane Między pH 4,5 i 10 (drugi punkt końcowy, V_3) H_2CO_3 jest miareczkowane. Zatem – wzrost V_3, V_1 i V_2 bez zmiany	-	+
Brak wpływu, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ jest zbyt słabą zasadą	0	0
Wzrost V_1 i proporcjonalne zmniejszenie $c(\text{NaOH})$ [ponieważ $c(\text{NaOH})V_1$ jest równoważne początkowej ilości mianowanego HCl I jako takie pozostaje stałe]; V_2 i V_3 pozostają niezmiennione	-	-
Utrata próbki prowadzi do proporcjonalnego zmniejszenia V_2 i V_3 i dlatego V_3-V_2; V_1 pozostają niezmiennione	+	-
Wzrost V_2, V_1 i V_3 niezmienniony	0	-
Wzrost V_3, V_1 i V_2 niezmienniony	-	+