

**Face your challenge,
Be smart**



**ZADANIA
TEORETYCZNE**

**JULY 20, 2013
MOSCOW, RUSSIA**

24996 characters in Problems and Answer Boxes

Wskazówki ogólne

- Na każdej stronie napisz swoje nazwisko i numer kodu.
- Na rozwiązanie zadań masz 5 godzin. Niezastosowanie się do polecenia zakończenia pracy po wydaniu komendy STOP może spowodować uzyskanie zera punktów za aktualnie rozwiązywane zadanie.
- Swoje odpowiedzi i obliczenia wpisuj w przeznaczone do tego miejsca (obramowane prostokąty).
- Używaj wyłącznie dostarczonego długopisu i kalkulatora.
- Arkusz zadań zawiera **38** stron, włączając miejsca na odpowiedzi, stronę tytułową oraz układ okresowy pierwiastków.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna dostępna jest wyłącznie na żądanie, w celu wyjaśnienia wątpliwości.
- Jeśli będziesz chciał wyjść do toalety, zgłoś to poprzez podniesienie ręki, zostaniesz do niej zaprowadzony.
- **Po usłyszeniu sygnału STOP** włóż arkusz pytań i odpowiedzi do koperty (ale jej nie zalepiaj). Kopertę zostaw na Twoim stole. Nie wychodź z sali bez zezwolenia.
- Jako brudnopisu używaj odwrotnych stron kartek arkusza z zadaniami. Twoje zapiski na tych stronach nie będą oceniane.
- Na przeczytanie zadań masz dodatkowe 15 minut.

Stale fizyczne, jednostki, wzory i równania

Stała Avogadra	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Stała Faradaya	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Przyspieszenie grawitacyjne	$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Ciśnienie standardowe	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Ciśnienie atmosferyczne	$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero skali Celsjusza	$273,15 \text{ K}$

1 nanometr (nm) = 10^{-9} m

1 Da = 1 jednostka masy atomowej

1 elektronowolt (eV) = $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energia kwantu światła o długości fali λ	$E = hc / \lambda$
Energia jednego mola fotonów	$E_m = hcN_A / \lambda$
Entalpia swobodna (Energia swobodna Gibbsa)	$G = H - TS$
Zależność między stałą równowagi a standardową entalpią swobodną (energiją swobodną Gibbsa)	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Zależność między standardową entalpią swobodną (swobodną energiją Gibbsa) a standardową siłą elektromotoryczną	$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$
Równanie Clapeyrona dla przejść fazowych	$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
Scałkowane równanie Clausiusa-Clapeyrona dla przejść fazowych z udziałem pary	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
Zależność entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) reakcji od stężenia lub ciśnienia	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}},$ $a = c / (1 \text{ mol/L}) \text{ dla substancji w roztworze, } a = p / (1 \text{ bar}) \text{ dla gazów}$
Objętość kuli o promieniu R	$V = \frac{4}{3} \pi R^3$
Pole powierzchni kuli o promieniu R	$S = 4\pi R^2$
Ciśnienie hydrostatyczne	$p = \rho gh$

Zadanie 1. Bomba klatratowa (8 punktów)

Pytanie	1	2	3	4	5	6	Całk.
Punkty	2	1	3	5	6	2	19

Jedyna broń, która jest zdolna zabić wszystkich ludzi jednym wystrzałem

Na dnie oceanów i mórz znajdują się ogromne rezerwy metanu w postaci połączeń klatratowych, określanych jako hydraty metanu. Rezerwy te można wydobyć i wykorzystać jako źródło energii lub surowce do syntezy organicznej. Jednak naukowców poważnie niepokoi możliwość spontanicznego rozkładu hydratów z powodu rosnącej temperatury oceanów. Uważa się, że jeśli do atmosfery uwolniona zostanie dostatecznie duża ilość metanu, oceany ogrzeją się nawet szybciej z powodu efektu cieplarnianego, co jeszcze bardziej przyspieszy rozkład klatratów. W wyniku wybuchu powstałej mieszaniny metan-powietrze i/lub zmian w składzie atmosfery, wszystkie żywe stworzenia wyginą. Ten apokaliptyczny scenariusz określany jest jako “bomba klatratowa”.



W wyniku rozkładu 1,00 g hydratu metanu o ustalonym składzie, w temperaturze 25 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym (101,3 kPa) uwolnieniu uległo 205 mL metanu.

1. Wyznacz wartość n (niekoniecznie całkowitą) we wzorze hydratu metanu $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Obliczenia:

Odpowiedź:

Rzeczywiste hydraty metanu mają skład niestechiometryczny zbliżony do $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pod ciśnieniem atmosferycznym hydrat metanu rozkłada się w temperaturze $-81\text{ }^\circ\text{C}$. Jednak, w warunkach wysokich ciśnień (np. na dnie oceanu) hydrat ten pozostaje trwały w znacznie wyższych temperaturach. Rozkład hydratu metanu prowadzi do powstania gazowego metanu i stałej lub ciekłej wody, w zależności od temperatury.

2. Napisz równanie rozkładu 1 mola $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z wytworzeniem stałej wody (lodu) $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

Entalpia tego procesu wynosi $17,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Załóż, że entalpie nie zależą od temperatury i ciśnienia, że zmiana objętości wywołana rozkładem hydratu jest równa objętości uwolnionego metanu oraz że metan zachowuje się jak gaz doskonały.

3. Pod jakim zewnętrznym ciśnieniem zachodzi rozkład hydratu metanu do metanu i lodu, w temperaturze $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$?

Obliczenia:

Odpowiedź:

4. Jaka jest najmniejsza możliwa głębokość warstwy czystej ciekłej wody, dla której hydraty metanu mogą być trwałe? Aby odpowiedzieć na to pytanie, powinieneś (-aś) najpierw ustalić, w jakiej minimalnej temperaturze hydrat metanu może współistnieć z ciekłą wodą. Wybierz prawidłową odpowiedź:

☐ 272,9 K ☐ 273,15 K ☐ 273,4 K

Obliczenia:

Odpowiedź:

W lipcu 2009 roku załoga zdolnego do głębokich zanurzeń pojazdu podwodnego «Mir-2» odkryła ogromne zapasy hydratu metanu na dnie jeziora Bajkał, największego słodkowodnego jeziora w Rosji i na świecie. W trakcie podnoszenia się z głębokości 1400 m próbki hydratu metanu zaczęły się rozkładać na głębokości 372 m.

5. Wyznacz temperaturę jeziora Bajkał na głębokości 372 m. Entalpia topnienia lodu wynosi $6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Obliczenia:

Odpowiedź:

Całkowita zawartość metanu w hydratách na całej Ziemi wynosi nie mniej niż $5 \cdot 10^{11}$ ton.

6. O ile stopni ogrzałaby się atmosfera Ziemi, gdyby taka ilość metanu uległa spalaniu w reakcji z tlenem atmosferycznym? Entalpia spalania metanu wynosi $-889 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a całkowita pojemność cieplna atmosfery ziemskiej jest równa około $4 \cdot 10^{21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Obliczenia:

Odpowiedź:

Zadanie 2. Przełom w badaniach fotosyntezy– reakcja Hilla (7 pkt.)

Pytanie	1	2	3			4		5	6	Całk.
			a	b	c	a	b			
Punkty	1	2	2	2	3.5	1	2	3	2.5	19

W historii badań nad fotosyntezą miały miejsce różne przełomowe eksperymenty, które znacznie pogłębiły naszą wiedzę o tym bardzo złożonym procesie. Jedno z takich doświadczeń zostało przeprowadzone w latach 30-tych XX wieku przez angielskiego biochemika Roberta Hilla. Rozwiązując to zadanie, przeanalizujemy uzyskane przez niego, jak również nowsze wyniki badań.

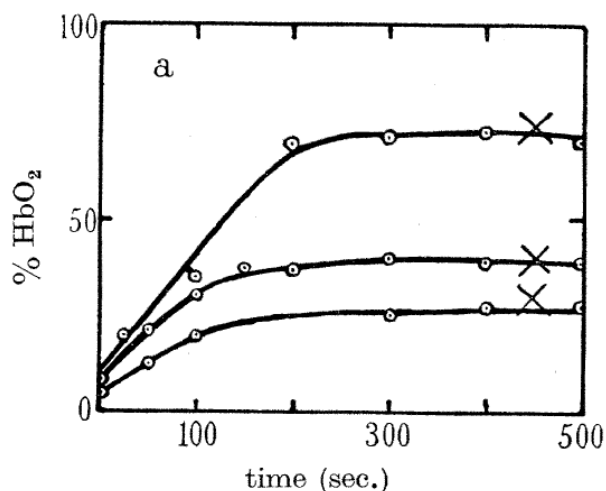
1. W roślinach, pod wpływem naświetlania, dwutlenek węgla ulega redukcji do węglowodanów (oznaczanych tu jako $\{CH_2O\}$) i wytwarzany jest tlen. Napisz ogólne równanie reakcji fotosyntezy przebiegającej w roślinach.

Większość procesów fotosyntezy zachodzi w chloroplastach – organelach występujących w komórkach roślinnych i zawierających chlorofil – substancję absorbującą światło. Hill wyizolował chloroplasty z komórek przez rozdrabnianie liści w roztworach sacharozy. Uwolnione z komórek chloroplasty nie wytwarzały tlenu pod wpływem naświetlania nawet w obecności CO_2 . Jednak, po dodaniu szczawianożelazianu potasu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (w obecności nadmiaru szczawianu potasu) do zawiesiny chloroplastów, Hill zaobserwował uwalnianie się tlenu pod wpływem naświetlania, nawet w nieobecności CO_2 .

2. Doświadczenia Hilla pozwoliły na określenie źródła tlenu w procesie fotosyntezy. Napisz wzory utleniacza i reduktora w procesie fotosyntezy przebiegającej wewnątrz komórek roślinnych i w uwolnionych z komórek chloroplastach (reakcja Hilla).

Naturalna fotosynteza		Reakcja Hilla	
Utleniacz	Reduktor	Utleniacz	Reduktor

Hill zmierzył ilość wydzielającego się tlenu, używając do tego celu hemoglobiny mięśniowej (oznaczonej przez Hilla jako Hb), która wiąże całą ilość molekularnego tlenu w proporcji 1:1, z wytworzeniem HbO_2 . Początkowe stężenie Hb wynosiło $0,6 \cdot 10^{-4}$ M. Na poniższym rysunku pokazane są krzywe kinetyczne, odpowiadające różnym stężeniom szczawianożelazianu (górna krzywa odpowiada stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ M).



Ułamek związanej hemoglobiny HbO_2 (względem początkowej ilości Hb) w funkcji czasu. Krzyżyki oznaczają zakończenie reakcji.
(Rysunek 2a z oryginalnej publikacji Hilla: R. Hill. *Oxygen produced by isolated chloroplasts*. – *Proc. R. Soc. B*, 1939, v. 127, pp. 192-210)

3. a. Na podstawie rysunku oszacuj stosunek molowy Fe / O_2 po zakończeniu reakcji. Nie bierz pod uwagę żelaza pochodzącego z Hb.
- b. Napisz równanie reakcji Hilla, zakładając wysoką wydajność tego procesu.
- c. Na podstawie podanych w tabeli wartości standardowych potencjałów elektrodowych wyznacz wartość entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) reakcji Hilla dla $T = 298 \text{ K}$, ciśnienia tlenu 1 mmHg, $\text{pH} = 8$ i standardowych stężeń pozostałych substancji. Czy reakcja ta przebiega samorzutnie w takich warunkach?

Reakcja połówkowa	E°, V
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8e \rightarrow \{\text{CH}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O}$	-0.01
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0.04
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	+0.05
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow \text{Fe} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.59

a. Obliczenia

$n(\text{Fe}) / n(\text{O}_2) =$

b.

Równanie reakcji:

c. Obliczenia:

 $\Delta G =$

Reakcja jest

samorzutna

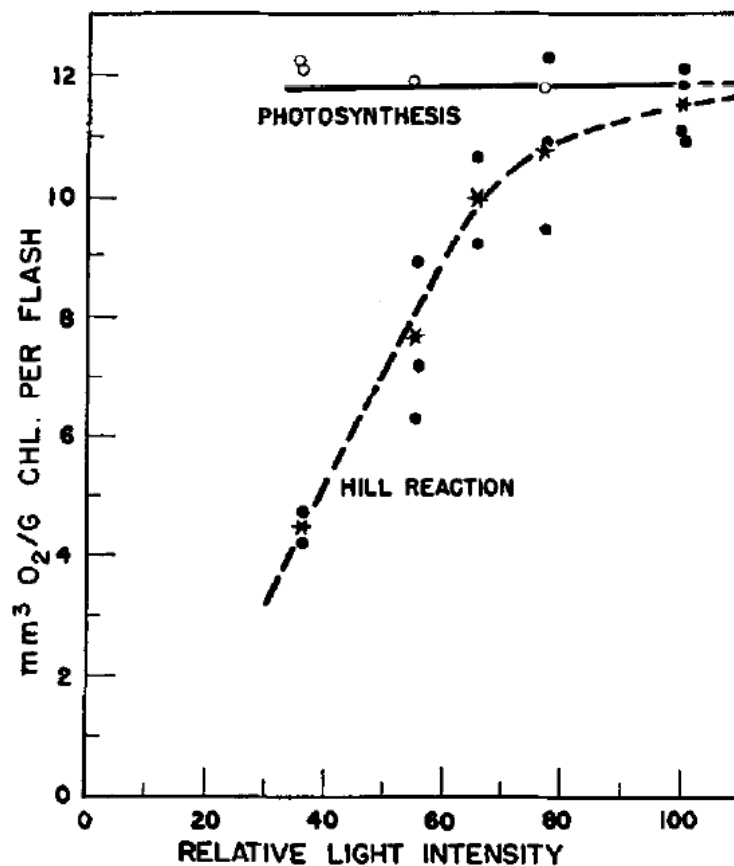
☐

niesamorzutna

☐

Obecnie termin “reakcja Hilla” oznacza fotochemiczne utlenianie wody przez dowolny utleniacz, inny niż dwutlenek węgla, w obecności uczulacza (sensybilizatora) – komórek roślinnych lub wyizolowanych chloroplastów.

W innym eksperymencie (z 1952 r.) jako utleniacz w reakcji Hilla przebiegającej w glonach *Chlorella* i inicjowanej przez błyski światła, zastosowany został benzochinon w kwaśnym środowisku. Na rysunku pokazane są wyniki doświadczeń. Wyznaczona została objętość tlenu (w mm^3 , w temperaturze 10°C i pod ciśnieniem 740 mmHg), w przeliczeniu na jeden gram chlorofilu i na jeden błysk światła, w funkcji intensywności światła, dla naturalnie przebiegającej fotosyntezy i dla wyizolowanych chloroplastów. Okazało się, że maksymalna wydajność powstawania tlenu jest taka sama dla naturalnej fotosyntezy i dla reakcji Hilla.



(Rysunek 1 z: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. *Kinetics of Hill reaction*. – *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1952, v. 38, pp. 67-84)

4 a. Wyznacz rząd reakcji fotochemicznej reakcji Hilla względem intensywności światła, dla niskiej i wysokiej intensywności. W każdym przypadku wybierz jedną z trzech wartości:

Rząd reakcji:

Niska intensywność

0 ☐

1 ☐

2 ☐

Wysoka intensywność

0 ☐

1 ☐

2 ☐

b. Ile cząsteczek chlorofilu bierze udział w tworzeniu jednej cząsteczki tlenu w warunkach granicznego nasycenia przebiegu reakcji Hilla? (Masa cząsteczkowa chlorofilu wynosi ok. 900 Da).

Obliczenia:

$$n(\text{Chl}) / n(\text{O}_2) =$$

Kwantowe zapotrzebowanie dla reakcji redoks przebiegającej z udziałem światła definiowane jest jako średnia liczba fotonów światła (niekoniecznie całkowita), potrzebna do przeniesienia jednego elektronu z reduktora do utleniacza. Wyizolowane chloroplasty naświetlano przez 2 godziny światłem monochromatycznym (długość fali 672 nm), przy czym pobierana energia wynosiła 0,503 mJ/s, a całkowita objętość wytworzonego tlenu wynosiła 47,6 mm³ (w tych samych warunkach, jak w pytaniu 4).

5. Oblicz wartość kwantowego zapotrzebowania dla reakcji Hilla.

Obliczenia:

Zapotrzebowanie kwantowe:

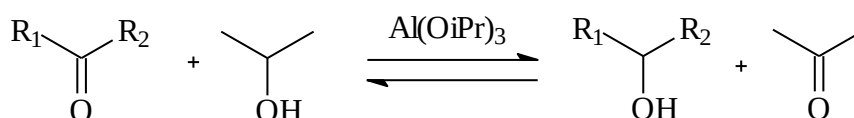
6. Spróbuj wyciągnąć wnioski z powyższych doświadczeń (pytania 2-5). Dla każdego z poniższych zdań **wybierz albo Tak, albo Nie.**

	Tak	Nie
W naturalnej fotosyntezie procesy utleniania wody i redukcji CO ₂ są przestrzennie rozdzielone.		
W chloroplastach O ₂ jest wytwarzany z CO ₂ .		
Utlenianie wody w chloroplastach wymaga naświetlania.		
Większość chlorofili w chloroplastach bierze bezpośredni udział w fotochemicznym wytwarzaniu O ₂ .		
W wyizolowanych chloroplastach każdy zaabsorbowany foton powoduje przeniesienie jednego elektronu.		

Zadanie 3. Reakcja Meerweina-Schmidta-Ponndorfa-Verleya (8 punktów)

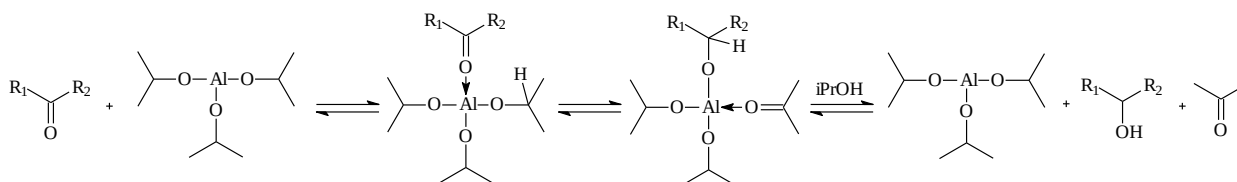
Pytanie	1		2	3	4	Całk.
	a	b				
Punkty	7	3	8.5	6	8	32.5

Reakcja Meerweina-Schmidta-Ponndorfa-Verleya (MSPV) znajduje zastosowanie jako metoda redukcji związków karbonylowych do alkoholi. Reakcja ta polega na redukcji związków karbonylowych przez niskocząsteczkowe alkohole w obecności alkoholatów glinu lub innych metali:



(1)

Na mechanizm tej reakcji składają się: koordynowanie związku karbonylowego przez alkoholat glinu, przeniesienie jonu wodorkowego w wewnętrznej sferze kompleksu i następująca po nim transalkoksylicacja. Można to zilustrować następującym schematem (w którym, dla uproszczenia, transalkoksylicacja została przedstawiona jako process jednoetapowy):



(2)

Reakcja ta jest odwracalna i przesunięcie stanu równowagi w kierunku pożądanego produktu wymaga pewnego nadmiaru reduktora. W pewnych przypadkach (np. dla redukcji aromatycznych aldehydów i ketonów), stała równowagi ma tak wysoką wartość, że odwrotną reakcję można zaniedbać.

W tabeli poniżej zestawione są standardowe entropie i standardowe entalpie tworzenia ciekłych substancji w temp. 298 K. Podane są także temperatury wrzenia substancji pod ciśnieniem 1 bara.

Substancja	$\Delta_f H^\circ_{298}$, kJ/mol	S°_{298} , J/(mol·K)	t_{wrz} , °C
Aceton	-248,4	200,4	56
Izopropanol	-318,1	180,6	82
Cycloheksanon	-271,2	229,0	156
Cycloheksanol	-348,2	203,4	161

1a. Oblicz minimalny stosunek masowy izopropanol:cykloheksanon, który jest konieczny do uzyskania 99% wydajności reakcji w 298 K. Załóż, że: a) mieszanina reakcyjna osiąga stan równowagi oraz, że b) w stanie początkowym nie były obecne produkty.

Obliczenia:

Odpowiedź:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) : m(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) =$$

1b. Wybierz odpowiedni sposób(-oby) zwiększenia wydajności powstawania cykloheksanolu

Ostrzeżenie: za błędnie zaznaczone odpowiedzi będą przyznawane punkty karne

Podwyższenie temperatury do 50°C i ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną	
Podwyższenie temperatury do 60°C, odparowanie (oddestylowywanie) acetonu	
Dodanie pewnej ilości etanolu do mieszaniny reakcyjnej	
Dodanie pewnej ilości etanolu do mieszaniny reakcyjnej	

2. Często etapem limitującym szybkość w reakcji MSPV jest przeniesienie jonu wodorkowego lub alkoholiza alkoholanu po przeniesieniu jonu wodorkowego. Dla tych dwóch przypadków, w odniesieniu do powyższego mechanizmu (2), wyprowadź wyrażenie na szybkość reakcji w funkcji aktualnych stężeń związku karbonylowego, izopropanolu i katalizatora. W obu przypadkach wyznacz rzędy reakcji względem substratów i katalizatora. Załóż, że wszystkie etapy reakcji przed etapem limitującym szybkość są szybkie i odwracalne. Jeśli to potrzebne, zastosuj przybliżenie stanu równowagowego. Dla skrócenia zapisu użyj następującej notacji: **A** – związek karbonylowy, **B** - izopropanol, **C** - katalizator. Produkty przejściowe oznacz według swojego uznania.

Etapem limitującym szybkość jest przeniesienie jonu wodorkowego

Wyprowadzenie:

$r =$

Odpowiedź

Rząd względem związku karbonylowego: _____

Rząd względem izopropanolu _____

Rząd względem katalizatora: _____

Etapem limitującym szybkość jest transalkoksylacja alkoholanu przez izopropanol

Wyprowadzenie:

$r =$

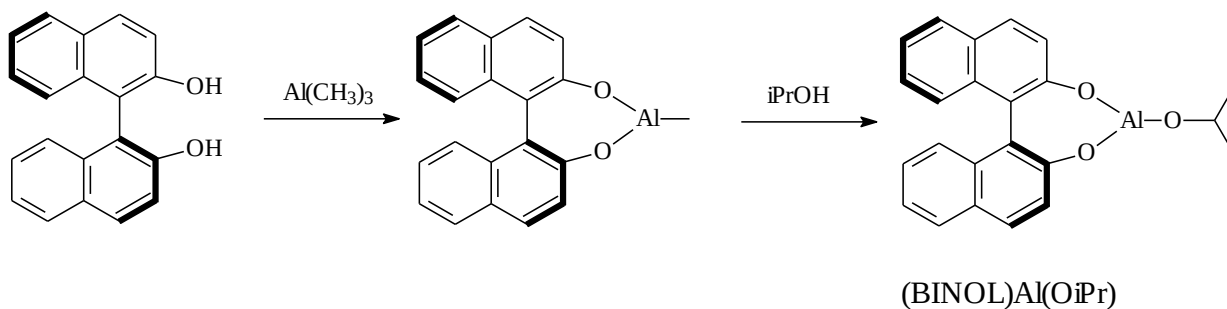
Odpowiedź:

Rząd względem związku karbonylowego: _____

Rząd względem izopropanolu: _____

Rząd względem katalizatora: _____

Reakcję MSPV można zastosować do otrzymywania chiralnych alkoholi, jeśli zastosuje się chiralny katalizator. Na przykład, Campbell i in. użyli katalizatora opartego na chiralnym 2,2'-dihydrokso-1,1'-binaftyli (BINOL), który jest syntezowany *in situ* z binaftolu i trimetyloglinu:



(3)

Chiralność BINOLu wynika ze sterycznie zahamowanej rotacji wokół wiązania C-C. BINOL jest bardzo trwały w temperaturze pokojowej, ale pod wpływem ogrzewania może ulec racemizacji.

3. Które z poniższych fenoli mogą tworzyć trwałe enancjomery (w temperaturze pokojowej), dzięki czemu mogą być użyte w ten sam sposób do wytworzenia chiralnego katalizatora?

Ostrzeżenie: za błędnie zaznaczone odpowiedzi będą przyznawane punkty karne

Substancja	Może być użyta	Substancja	Może być użyta

4. *Nadmiar enancjomeryczny*, *ee*, to wielkość, której używa się do opisu enancjomerycznej czystości substancji. Definiuje się ją jako iloraz różnicy stężeń enancjomerów *R* i *S* i ich sumy:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Nadmiar enancjomeryczny czystego izomeru *R* jest równy jedności, *ee* mieszaniny racemicznej wynosi zero.

Używając enancjomerycznie czystego (BINOL)Al(OiPr) jako katalizatora redukcji α -bromoacetofenonu, otrzymuje się *ee* produktu równy 81%. Jaki będzie *ee* produktu, jeśli *ee*

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

katalizatora wynosi 50%? Pokaż sposób wykonywania obliczeń z odpowiednimi ilustracjami lub wyprowadzeniami końcowego wzoru.

Wyprowadzenie:

$ee =$

Zadanie 4. Prosty eksperyment z chemii nieorganicznej (6 punktów)

Pytanie	1	2	3	Całk.
Punkty	5	12	7	24

Związek **A**, który zawiera metal **X** jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym, bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Używa się go jako odczynnika w chemii analitycznej. W środowisku alkalicznym tworzy dwuskładnikowy związek **B**, zawierający 6,9 % (masowych) tlenu. Pod wpływem ogrzewania **A** rozkłada się, tracąc 36,5% masy.

1. Określ metal **X** oraz związki **A**, **B**.

Sposób postępowania:

X = _____

A = _____

B = _____

2. Pod wpływem dodatku pewnej ilości tiosiarczanu sodu do roztworu **A** jego barwa natychmiast staje się czerwona, następnie zmienia się na czerwono-brązową, a po kilku minutach wytrąca się ciemnobrązowy osad **C** (reakcja 1). Roztwór nad osadem jest bezbarwny. Pod wpływem ogrzewania na powietrzu, w temp. 600°C, **C** przechodzi w szary proszek **X** (reakcja 2), tak że z 1,10 g **C** otrzymuje się 0,90 g pozostałości. Gaz uwalniany się w trakcie ogrzewania **C** w próżni (reakcja 3) ulega absorpcji w zawiesinie wodorotlenku wapnia (reakcja 4). W trakcie długotrwałego przechowywania pod nasyconym roztworem nadchloranu baru w 0,1 M HClO₄, barwa osadu staje się jaśniejsza; zastosowanie nadchloranu magnezu nie wywołuje takiego efektu. Jaka substancja oznaczana jest symbolem **C**? Napisz równania reakcji (1 – 4).

Sposób postępowania:

C = _____

Równania reakcji:

3. Związek **C** przechowywany pod macierzystym roztworem znad osadu (zawierającym nadmiar **A**) zmienia swoją barwę na żółtą z powodu przemiany w **D**. Jeśli do zawiesiny **C** w macierzystej cieczy doda się jonów baru, powstaje mieszanina **D** i białego osadu. Zaproponuj wzór substancji **D**, wiedząc, że zawiera ona 77,5% (masowego) **X**. Napisz równanie reakcji tworzenia **D**.

Sposób postępowania:

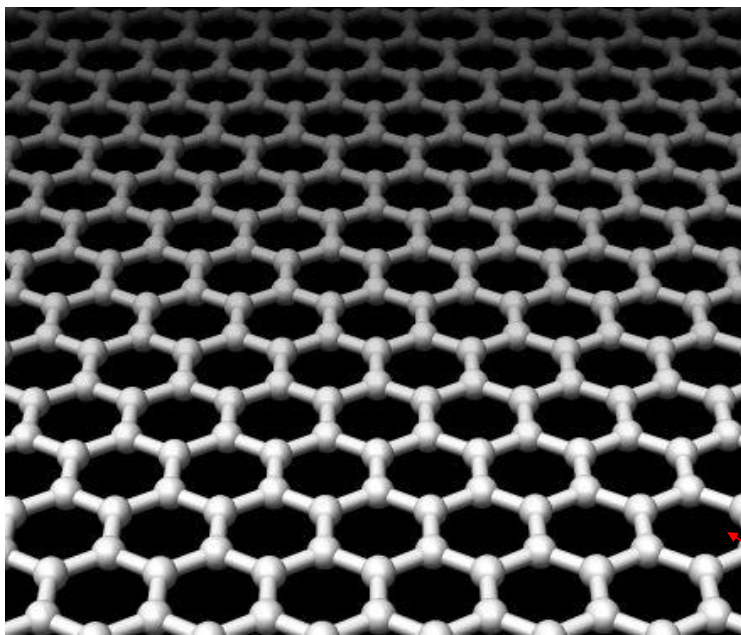
D = _____

Równanie reakcji:

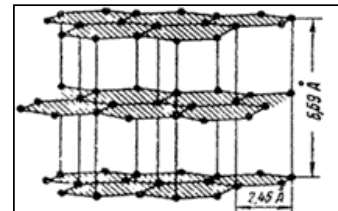
Zadanie 5. Proste oszacowania właściwości grafenu (7 punktów)

Pytanie	1		2	3	Całk.
	a	b			
Punkty	2	2,5	4	5,5	14

Grafen jest dwuwymiarowym materiałem węglowym o grubości jednego atomu (Rys.1a). Wiele warstw grafitu ustawionych w stos tworzy grafit (Rys. 1b).



(a)



(b)

$$S = 5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Rys. 1. (a) Struktura grafenu. Kuleczki oznaczają atomy węgla. Są one ustawione w sześciokąty. Pole powierzchni jednego węglowego sześciokąta wynosi $5,16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (b) Sieć krystaliczna grafitu. Pokazane są trzy warstwy grafenowe.

Przez długi czas uważano, że taka struktura atomowa jest nietrwała. Dopiero w 2004 r. Andrey Geim i Konstantin Novoselov opisali wytworzenie pierwszych próbek tego niezwykłego materiału. To przełomowe odkrycie zostało wyróżnione Nagrodą Nobla w 2010 r.

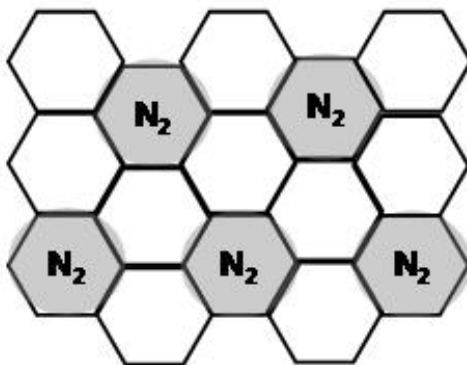
Eksperymentalne badania grafenu są wciąż bardzo ograniczone. Wytwarzanie tej nowej substancji na skalę masową pozostaje wciąż poważnym wyzwaniem dla syntetyków. Wiele właściwości grafenu zostało zatem oszacowanych. Zwykle nie dysponujemy wystarczającą ilością informacji dla dokonania ścisłych obliczeń, musimy zatem dokonywać założeń i pomijać czynniki nieistotne. Rozwiązując to zadanie, oszacujesz adsorpcyjne właściwości grafenu.

1a. Oszacuj powierzchnię właściwą grafenu, dostępną dla adsorpcji, w jednostkach m^2/g . Przyjmij, że płaszczyzna grafenowa jest oddzielona od jakiegokolwiek innej stałej lub ciekłej substancji.

Obliczenia:

$$S = \text{_____} \text{ m}^2/\text{g}$$

Na rys. 2 pokazana jest pojedyncza warstwa cząsteczek azotu zaadsorbowanych na zewnętrznej powierzchni grafitu. Załóż takie samo uporządkowanie cząsteczek azotu na powierzchni grafenu.



Rys. 2. Cząsteczki azotu N_2 (szare kółka) na zewnętrznej powierzchni grafitu

1b. Ile gramów azotu może się zaadsorbować na 1 gramie grafenu, przyjmując, że warstwa grafenu jest umieszczona na powierzchni stałego podłoża? Oszacuj objętość zajętą przez te cząsteczki azotu po ich całkowitej desorpcji z 1 g grafenu (ciśnienie 1 bar, temp. 298 K).

Obliczenia:

$$m_{\text{N}_2} = \text{_____} \text{ g}$$

$$V_{\text{N}_2} = \text{_____} .$$

Rozważmy proces adsorpcji jako zwykłą równowagę chemiczną:



(A_{gas} oznaczają cząsteczki A w stanie gazowym, A_{ads} oznaczają te same cząsteczki na powierzchni)

o stałej równowagi K zdefiniowanej następująco:

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol/m}^2)}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(założenie takie jest uzasadnione dla niewielkiej liczby cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni)

Adsorpcyjne właściwości grafenu można oszacować na podstawie danych dla adsorpcji na regularnym, trójwymiarowym graficie. Entalpia adsorpcji (ΔH° reakcji (1)) dowolnej cząsteczki A na grafenie jest średnio o 10% mniej ujemna niż na graficie. Na graficie zaadsorbowana cząsteczka jest silniej związana z powierzchnią z powodu oddziaływania z niższymi warstwami grafenowymi w sieci krystalicznej (Fig. 1b) i dlatego entalpia adsorpcji jest bardziej ujemna. Zakłada się, że standardowe entropie adsorpcji na grafenie i graficie są takie same.

2. Ile moli, n , CCl_4 ulega adsorpcji na 1 g grafenu dla ciśnienia $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}$ bar, jeśli $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol of CCl_4 adsorbuje się na 1 m^2 grafitu dla $p(\text{CCl}_4) = 6,6 \cdot 10^{-5}$ bar? Przyjmij, że grafen jest umieszczony na powierzchni stałego podłoża i że oddziaływanie CCl_4 z podłożem nie zmienia entalpii adsorpcji CCl_4 na grafenie. W obu przypadkach temperatura wynosi 293 K. ΔH° adsorpcji CCl_4 na graficie wynosi $-35,1 \text{ kJ/mol}$.

Obliczenia:

$$n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Oczekuje się, że cienkie warstwy grafenowe będą czułymi detektorami gazów. Jeśli na 1 cm^2 powierzchni grafenu zaadsorbuje się 10^9 cząstek gazu, wystarcza to do zmierzenia zmiany elektrycznego oporu właściwego warstwy grafenowej i zatem do wykrycia obecności gazu w otoczeniu.

3. Wyznacz minimalną zawartość etanu, C_2H_6 , w powietrzu (w % mol.), dla ciśnienia atmosferycznego i $T = 293K$, dla której sensor grafenowy wykryje ten gaz. Na rys. 3 pokazane są wyznaczone dane adsorpcji alkanów na graficie. Przyjmij, że składniki powietrza nie wpływają na właściwości adsorpcyjne etanu.

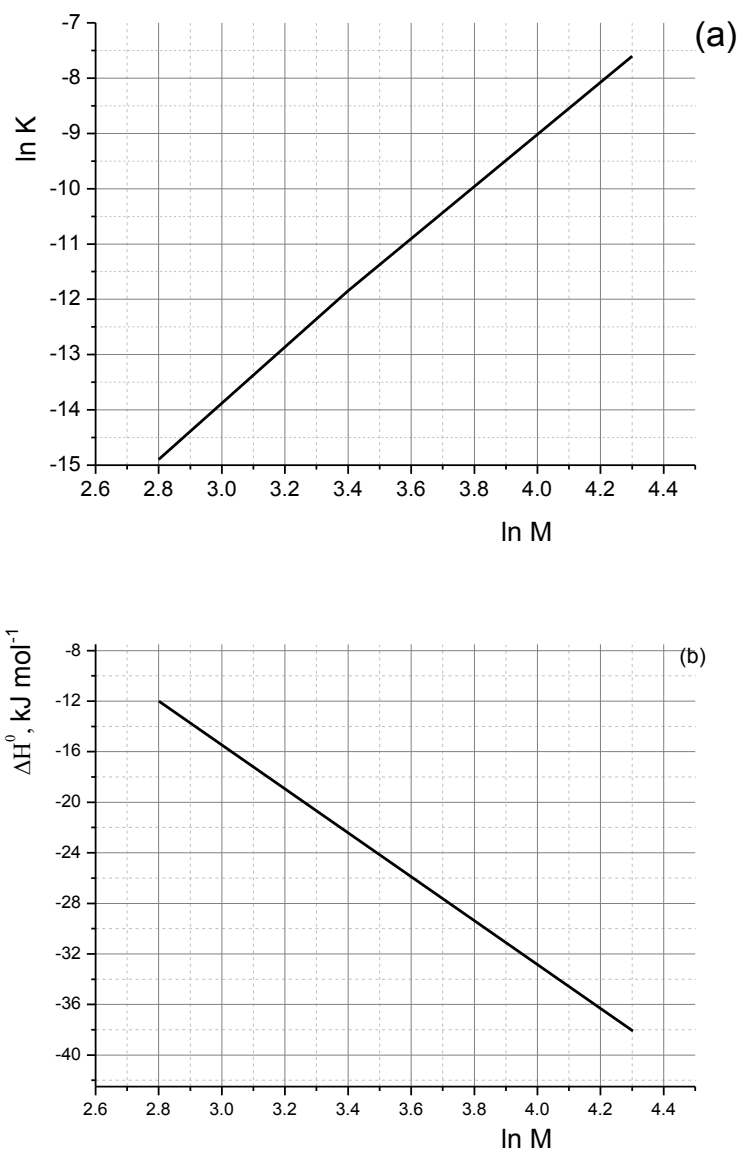


Fig. 3. Termodynamiczne charakterystyki adsorpcji alkanów na powierzchni grafitu. (a) $\ln K$ {mol/m²/bar} w funkcji $\ln M$ (M – masa cząsteczkowa alkanu w g/mol); (b) ΔH^0 adsorpcji w funkcji $\ln M$. W obu przypadkach przyjmuje się liniowe zależności.

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

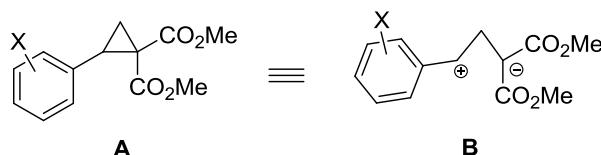
Obliczenia:

Zawartość C_2H_6 = _____ mol. %

Problem 6. Cyklopropany. Związki proste i atrakcyjne ... (8 punktów)

Pytania	1	2	3	Całk.
Punkty	8	22	70	100

Cyklopropany posiadające na sąsiednich atomach węgla podstawniki donorowe i akceptorowe, jak na przykład związek **A**, wykazują wysoką reaktywność, zachowując się podobnie jak 1,3-zwitterion **B**.

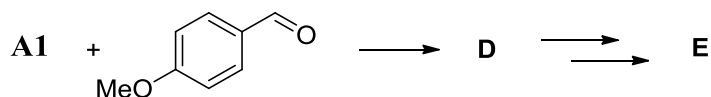


Tak więc, **A1** (X = 4-OMe) ulega otwarciu 3-członowego pierścienia w reakcji z 1,3-dimetoksybenzenem jako nukleofilem, katalizowanej przez kwasy Lewisa, z wytworzeniem produktu **C**.

1. Narysuj wzór strukturalny związku **C**.

Wzór strukturalny związku **C**:

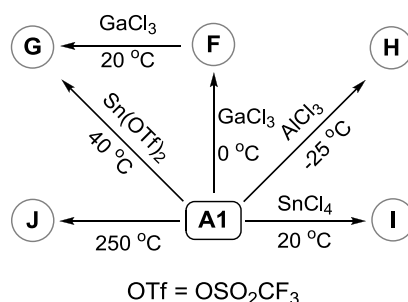
A1 bierze udział w reakcjach cykloaddycji, annulacji, oligomeryzacji, jak również w innych procesach. Tak więc, formalna [3+2]-cykloaddycja pomiędzy **A1** i 4-metoksybenzaldehydem prowadzi do otrzymania związku **D** zawierającego pierścień 5-członowy. Dekarboksylacja wszystkich grup karboksylowych w związku **D** prowadzi do otrzymania związku **E** (C₁₈H₂₀O₃), którego cząsteczka zawiera płaszczyznę symetrii.



2. Narysuj wzory strukturalne związków **D** i **E**, z zaznaczeniem ich stereochemii.

D	E
----------	----------

Związek **A** może również ulegać różnym przemianom bez udziału żadnych innych reagentów, z wyjątkiem katalizatorów. Na poniższym schemacie są pokazane niektóre przemiany typowe dla związku **A1**.



Aby określić struktury związków **F-J**, otrzymano zestaw danych fizykochemicznych (niektóre wyniki są zamieszczone w Tabeli 1). Stwierdzono, że:

- F** i **G** mają ten sam wzór cząsteczkowy co **A1**;
- G** powstaje jako najbardziej stabilny stereoizomer;
- H** i **I** są izomerami strukturalnymi;
- H** powstaje jako pojedynczy diastereoizomer posiadający oś symetrii C₂ (cząsteczka wygląda tak samo po obrocie o kąt 180°);
- I** powstaje jako mieszanina dwóch diastereoizomerów;
- J** jest pochodną naftalenu.

W procesie prowadzącym do związku **I**, jedna cząsteczka **A1** wykazuje opisany powyżej typowy schemat reaktywności (analogiczny do reaktywności związku **B**). Druga cząsteczka **A1** zachowuje się inaczej. Zachowanie tej ostatniej cząsteczki jest pokazane poprzez reakcję cyklopropanu **A2** (dimetylo-2-(3,4,5-trimetoksyfenylo)cyklopropano-1,1-dikarboksylan; X w związku **A** = 3,4,5-(MeO)₃), gdy jest poddawany działaniu SnCl₄ prowadzącemu do związku **K**, jako mieszaniny dwóch diastereoizomerów. Główny izomer posiada środek symetrii. Podobną reaktywność wykazuje związek **A2** w reakcji ze związkiem **G** katalizowanej przez Sn(OTf)₂ i prowadzącej do związku **L**.



Tabela 1. Informacje dotyczące badanych związków.

	Stosunek ilości grup zawierających atom wodoru					Wzór empiryczny
	Nie-aromatyczne				Aromatyczne	
	CH	CH ₂	CH ₃	OH	CH	
A1	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
F	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
G	1+1+1	0	2+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
H	1	1	1+1+1	0	2+2	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
I	1+1+1	1+1	2+1+1+1+1	0	2+2+1+1+1	(C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n
J	0	0	1+1	1	1+1+1+1+1	(C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

K	1+1	1	2+1+1+1	0	1	$(C_{16}H_{20}O_7)_n$
L	1+1+1+1+1	1	2+2+1+1+1+1	0	2+2+1	$(C_5H_6O_2)_n$

3. Narysuj wzory strukturalne związków **F-J**, **L** oraz główny izomer związku **K**.

F	G
H	I
J	K (główny izomer)
L	

Zadanie 7. Różne zastosowania manganometrii (8 punktów)

Pytanie	1	2	3				4	5		Całk.
			a	b	c	d		a	b	
Punkty	2	2	4	2	2	6	7	7	2	34

Ilość wielu substancji redukujących może być wyznaczona przez miareczkowanie nadmanganianem w środowisku zasadowym, w którym jony nadmanganianowe ulegają redukcji do manganianowych.

1. Napisz, w postaci jonowej, równanie reakcji miareczkowania mrówczanów za pomocą nadmanganianu, w roztworze wodnym zawierającym ~0.5 M NaOH.

Miareczkowanie nadmanganianem w środowisku zasadowym jest często przeprowadzane w obecności dodanej soli baru, która powoduje wytrącanie manganianów w postaci BaMnO_4 .

2. Jakiego ubocznego procesu redoks z udziałem manganianów unika się dzięki dodaniu soli baru? Napisz przykładowe równanie odpowiedniej reakcji.

W każdej z trzech kolb: **A**, **B**, **C** umieszczono po 10,00 mL (V_{Mn}) 0,0400 M (c_{Mn}) roztworu KMnO_4 i w każdej z tych kolb przeprowadzono następnie różne reakcje.

3. Do Kolby **A** dodano próbkę roztworu zawierającego nieznaną ilość kwasu krotonowego (CA) $\text{CH}_3\text{--CH=CH--COOH}$ (m_{CA}), zasadę i azotan baru (oba te reagenty w nadmiarze) i tak powstałą mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 45 minut. Wiadomo, że w warunkach tego doświadczenia każda cząsteczka kwasu krotonowego traci 10 elektronów. Masa molowa CA wynosi 86,09 g/mol.

- a) Napisz, w postaci jonowej, całkowite równanie reakcji

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

Następnie do przechowywanej mieszaniny dodano 8,00 mL (V_{CN}) 0,0100 M (c_{CN}) roztworu cyjanku potasu. Spowodowało to przebieg następującej reakcji:



Osad BaMnO_4 odsączono, a nadmiar cyjanków w przesączu zmiareczkowano za pomocą 0,0050 M (c_{Ag}) roztworu AgNO_3 do zaobserwowania wykrywalnego tworzenia osadu. Zwróć uwagę, że zarówno CN^- , jak i CNO^- są analogami jonów halogenkowych, ale CNO^- tworzy rozpuszczalną sól ze srebrem.

b) Podaj wzór związku kompleksowego, który tworzy się, gdy jony Ag^+ są na początku dodawane do roztworu cyjanku (zanim utworzy się osad).

c) Podaj wzór tworzącego się osadu.

d) Oblicz masę kwasu krotonowego (w mg), jeżeli na miareczkowanie, do osiągnięcia punktu końcowego, zużyto 5,40 mL (V_{Ag}) roztworu soli srebra.

4. Do kolby **B** dodano inną próbkę, o innym stężeniu kwasu krotonowego i zasady (w nadmiarze), która nie zawierała soli baru. Zamiast cyjanków dodano nadmiar KI jako reduktora. Następnie powstałą mieszaninę zakwaszono i wydzielony jod zmiareczkowano za pomocą 0,1000 M (c_S) roztworu tiosiarczanu. Do osiągnięcia punktu końcowego zużyto 4,90 mL (V_{S1}) titranta.

Oblicz masę kwasu krotonowego (w mg).

5. Do kolby **C** dodano próbkę zawierającą cynę(II) i odczyn środowiska doprowadzono do słabo alkalicznego. Cyna(II) uległa ilościowemu utlenieniu do $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, podczas gdy osad wytworzył się w wyniku redukcji nadmanganianu. Osad ten wyizolowano, przemyto, wysuszone w 250°C, zważono (masa wysuszonego osadu (m_{prec}), będącego dwuskładnikowym związkem Mn_xO_y , wynosiła 28,6 mg), i rozpuszczono w H_2SO_4 , w obecności nadmiaru jodku potasu. Wydzielony jod zmiareczkowao za pomocą 0,1000 M roztworu tiosiarczanu, zużywając 2,50 mL (V_{S2}) tego titranta do osiągnięcia punktu końcowego.

a) Wyznacz wartości x i y. Napisz równanie reakcji strącania.

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

Reakcja:

b) Oblicz masę cyny w próbce (w mg).

--

Zadanie 8. Wyjątkowe procesy życiowe *Archaea* (8 punktów)

Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9		Suma
									a	b	
Marks	2	7	3	8	4	4	5	4	3	5	45

Archaea (lub archebakterie) są jednokomórkowymi mikroorganizmami różniącymi się znacznie od bakterii i eukariotów na poziomie molekularnym.

Dla niektórych archebakterii głównym źródłem energii jest enzymatyczna reakcja metyloaminy z wodą. Prowadzono eksperyment, w którym komórki szczepu *Archaea* były hodowane w środowisku o pH 7 w warunkach beztlenowych (anaerobowych) na pożywce zawierającej, jako jedyne źródło energii, $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$. Po pewnym okresie inkubacji, pobrano próbkę gazu znad hodowli *Archaea* i gaz ten poddano analizie. Okazało się, że gaz zawiera dwie substancje **A** i **B** w stosunku molowym 1,00:3,00 (**A:B**). Gęstość próbki względem H_2 wynosiła 12,0.

1. Oblicz ułamek objętościowy (w %) związków **A** i **B** w tej mieszaninie.

2. Określ **A** i **B**, wiedząc, że w pobranej próbce mieszaniny gazu nie było obecnych atomów azotu.

Twoje obliczenia:

Twoje obliczenia:
A B

3. Napisz równanie reakcji enzymatycznej metyloaminy z wodą opisaną w powyższym eksperymencie posługując się dominującą formą każdej substancji.

W wielu typach archaea znaleziono enzymy zawierające α -aminokwas **X**. Wiadomo, że **X**:

- składa się z atomów 4 pierwiastków;
- zawiera wagowo 18,8 % tlenu;
- posiada pojedynczy indywidualny tRNA, i jest włączany do białek podczas translacji.

Wykryto, że prekursorem aminokwasu **X** w *archaea* jest aminokwas *L*-lizyna (zobacz wzór strukturalny na schemacie poniżej). Wszystkie atomy węgla i azotu znajdujące się w **X** pochodzą z dwóch początkowych cząsteczek lizyny. Aby ustalić drogi biosyntezy **X** wprowadzono do modelowego układu *L*-lizynę znakowaną różnymi izotopami. Otrzymane wyniki podsumowano w tabeli .

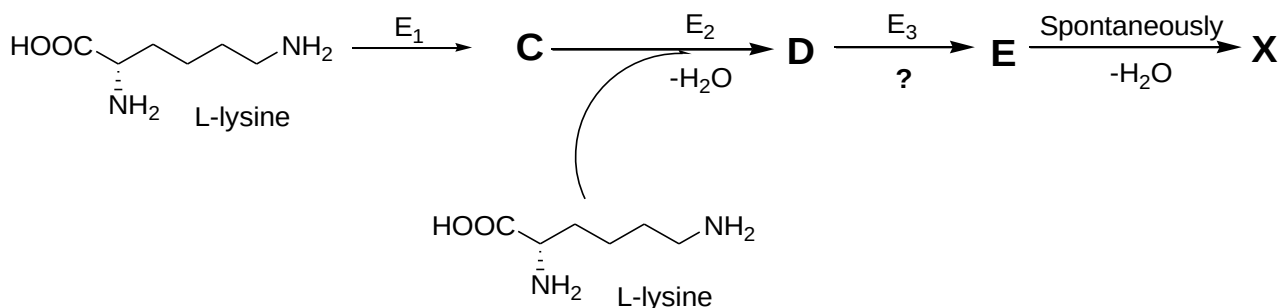
Skład izotopowy <i>L</i> -lizyny	Ciężar cząsteczkowy (w zaokrągleniu do liczb całkowitych) reszty aminokwasowej X [RCH(NH ₂)CO], przyłączonej do tRNA, w g/mol
Normalny	238
Wszystkie atomy węgla - ¹³ C, wszystkie atomy azotu - ¹⁵ N	253
Atomy azotu w grupie ε-aminowej (w łańcuchu bocznym) - ¹⁵ N	239

4. Podaj wzór cząsteczkowy **X**.

Obliczenia:

X:

Biosynteza **X** w *archaea* przebiega według następującego schematu (E₁–E₃ – enzymy):



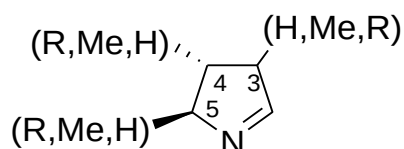
W pierwszym etapie lizyna jest przekształcana w jej strukturalny isomer (α -aminokwas, **C**),

natomiast **D** zawiera wiązanie peptydowe, a **E** zawiera grupę formylową [$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$]. Wszystkie współczynniki stechiometryczne reakcji w powyższym schemacie są równe 1.

5. Podaj wzory cząsteczkowe związków **C**, **D** i **E**. Z podanych poniżej typów reakcji wybierz (zaznaczając odpowiedni kwadrat) **jeden**, odpowiadający reakcji katalizowanej enzymem E₃.

Obliczenia:		
C	D	E
☐ Oksydacyjna deaminacja ☐ Dekarboksylacja; ☐ Wewnątrzcząsteczkowa deaminacja; ☐ Hydroksylacja; ☐ Hydroliza wiązania peptydowego.		

X zawiera następujący fragment:



R jest podstawnikiem o dużej masie ($M > 100$ g/mol). Atom węgla C-3 nie jest atomem asymetrycznym, atomy węgla C-4 i C-5 są centrami stereogenicznymi. Wszystkie atomy węgla w pierścieniu są połączone z przynajmniej jednym atomem wodoru. Każdy z podstawników (H, Me i R) występuje tylko raz.

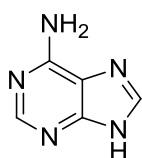
6. Określ pozycje podstawników H, Me i R.

Twoje uzasadnienie:

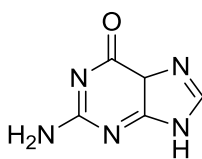
7. Narysuj wzory strukturalne **C** i **X** z zaznaczeniem stereochemii. W przekształceniach od **C** do **X** żaden z centrów asymetrii nie ulega zmianie. Określ wszystkie centra stereogeniczne występujące w **X**, stosując oznaczenia *R* lub *S*.

C	X
----------	----------

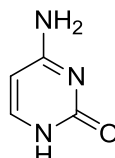
Za włączanie reszty aminokwasowej **X** w białka archaea odpowiedzialny jest tylko jeden kodon. Zasady azotowe tworzące ten kodon zawierają łącznie dwie egzocykliczne grupy aminowe i trzy egzocykliczne atomy tlenu



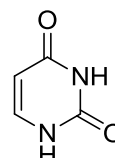
adenine



guanine



cytosine



uracyl

8. Wypełnij poniższą tabelę w celu określenia składu nukleotydowego kodonu kodującego **X**. **Zaznacz w każdej linii tylko jedno okienko.**

Twoje obliczenia:					
Zasada azotowa	Liczba zasad w kodonie				
	1	2	3	0 or 1	1 or 2
A					
C					
G					
U					

Fragment mRNA kodujący sekwencję, podany poniżej, zawiera kodony kodujące włączanie reszty X do enzymu *Archaea*:

5'...AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC...3'

9a. Wykorzystując tabelę kodu genetycznego określ, ile reszt aminokwasowych jest włączanych do łańcucha enzymu z powodu translacji tego fragmentu.

Liczba aminokwasów = ____

9b. Napisz sekwencję aminokwasów otrzymaną w wyniku translacji tego fragmentu. Weź pod uwagę, że w tym fragmencie występuje więcej niż jedna reszta X.

W okienkach wpisz skróty aminokwasowe (od N- do C-końca).

Zwróć uwagę, że liczba okienek jest nadmiarowa. Jeśli jest więcej niż jedna możliwość w poszczególnej pozycji, wpisz je wszystkie, oddzielając je ukośnikiem „/”. Jeśli translacja ulega zatrzymaniu, napisz STOP i okienka na prawo od tego miejsca pozostaw puste.

<table border="1" style="margin: auto;"><tr><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td><td style="width: 50px; height: 30px;"></td></tr></table>																			

Nazwisko i imię _____

Kod zawodnika _____

(a) Kodony RNA dla dwudziestu aminokwasów
druga zasada

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met(start)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Trzecia zasada

**Skróty nazw
aminokwasów:**

Ala = Alanina
 Arg = Arginina
 Asn = Asparagina
 Asp = Kwas asparaginowy
 Cys = Cysteina
 Glu = Kwas glutaminowy
 Gln = Glutamina
 Gly = Glicyna
 His = Histydyna
 Ile = Izoleucyna
 Leu = Leucyna
 Lys = Lizyna
 Met = Metionina
 Phe = Fenyloalanina
 Pro = Prolina
 Ser = Seryna
 Thr = Treonina
 Trp = Tryptofan
 Tyr = Tyrozyna
 Val = Walina

Nazwisko i imię_____

Kod zawodnika_____

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period																		
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026
2	3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.96	43 Tc [97.91]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	* 71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [208.98]	85 At [209.99]	86 Rn [222.02]
7	87 Fr [223.02]	88 Ra [226.03]	** 103 Lr [262.11]	104 Rf [265.12]	105 Db [268.13]	106 Sg [271.13]	107 Bh [270]	108 Hs [277.15]	109 Mt [276.15]	110 Ds [281.16]	111 Rg [280.16]	112 Cn [285.17]	113 Uut [284.18]	114 Fl [289.19]	115 Uup [288.19]	116 Lv [293]	117 Uus [294]	118 Uuo [294]
*Lanthanoids			* 57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [144.91]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05		
**Actinoids			** 89 Ac [227.03]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237.05]	94 Pu [244.06]	95 Am [243.06]	96 Cm [247.07]	97 Bk [247.07]	98 Cf [251.08]	99 Es [252.08]	100 Fm [257.10]	101 Md [268.10]	102 No [269.10]		

**Face your challenge,
Be smart**



**ZADANIA
LABORATORYJNE**

**Lipiec 18, 2013
MOSKWA, ROSJA**

21934 characters in Problems Booklet

Ogólne wskazówki

- **Przestrzegaj zasad bezpieczeństwa** podanych w skrypcie z przygotowawczymi zadaniami laboratoryjnymi; w laboratorium nie wolno jeść, ani pić.
- Jeśli nie będziesz przestrzegał **zasad bezpieczeństwa** otrzymasz tylko **jedno upomnienie**, jeśli ponownie je przekroczysz, zostaniesz **zdyskwalifikowany**.
- **Arkusz zadań i odpowiedzi** zawiera 24 strony (włączając stronę tytułową i układ okresowy pierwiastków). Do wykonania są 3 zadania. Zaczynij od rozwiązywania zadania 1.
- Zawody będą trwały **5 godzin**, przed rozpoczęciem zawodów będziesz miał 15 minut na przeczytanie zadań. Na 30 minut przed końcem zawodów zostanie o tym podana informacja.
- **Napisz twój kod** zawodnika na każdej stronie.
- **Odpowiedzi wpisuj wyłącznie w miejscach do tego przeznaczonych** (obramowane prostokąty), odpowiedzi wpisane poza tymi miejscami nie będą oceniane. W odpowiedziach pokaż również stosowne obliczenia.
- **Korzystaj wyłącznie z dostarczonego długopisu, ołówka i kalkulatora.**
- Odczytuj **wskazania biurety** tak dokładnie, jak jest to możliwe.
- Jeśli będziesz potrzebował **więcej odczynników**, **poproś o to asystenta**, znajdującego się w laboratorium. Nie otrzymasz za to punktów karnych, z wyjątkami podanymi poniżej:
- Za każdą dodatkową porcję aldehydu, 2,4-dinitrofenylohydrazyny, 50 mL porcję titranta HCl lub EDTA, lub porcję roztworu polimeru, otrzymasz 1 punkt karny (z dostępnych 40 pkt za część laboratoryjną)
- **Pracuj bardzo ostrożnie! Jeśli zbijesz wiskozymetr nie otrzymasz nowego!**
- Jeśli będziesz miał **pytania** związane z bezpieczeństwem, aparaturą, odczynnikami, wyjściem do toalety - zadaj je **asystentowi znajdującemu się w laboratorium**
- **Wszystkie odpady chemiczne wylewaj** wyłącznie do przeznaczonej do tego celu 800 mL zlewki oznaczonej "WASTE".
- Na żądanie, **wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości**, dostępna jest **oficjalna wersja anglojęzyczna**. Zapytaj o nią asystenta znajdującego się w laboratorium.
- **Po usłyszeniu sygnału stop** umieść swój arkusz zadań i odpowiedzi oraz wszystkie arkusze papieru milimetrowego w kopercie (ale jej nie zalepiaj) i pozostaw na swoim stanowisku laboratoryjnym.
- **Po usłyszeniu sygnału stop** **musisz natychmiast przestać pracować**. Jeśli tego nie zrobisz w ciągu 5 minut, otrzymasz 0 punktów za zadania laboratoryjne.
- **Podczas zawodów laboratoryjnych niektóre elementy szklane lub plastikowe będą używane kilka razy, dlatego po każdym użyciu dokładnie je umyj.**

Lista odczynników

Odczynnik	Ilość	Lokalizacja	Oznaczenie	Zasady bezpieczeństwa
Zadanie 1				
2,4-Dinitrofenylohydrazyna	2 fiołki, po 200 mg	Mała zakręcana fiołka	2,4-dinitrophenylhydrazine	H228, H302
Kwas siarkowy, stężony	2 fiołki, po 1 mL	plastikowa zakręcana fiołka	H ₂ SO ₄ concentrated	H314
Aldehyd, 1 mmol roztwór w etanolu	2 butelki, po 4 mL	mała 30 mL butelka z korkiem szklanym	Aldehyde 1 and Aldehyde 2	H319 and H302
Etanol	30 mL	szklana butelka z korkiem	Ethanol	H225
NaOH, roztwór (do użycia w zadaniu 1 i 2)	27 mL	60 mL szklana butelka z korkiem	NaOH 2M	H314
Aceton	30 mL	Zakręcana ciemna szklana butelka	Acetone	H225, H319, H336
Zadanie 2				
EDTA, 0,0443M* roztwór mianowany	70 mL	125 mL szklana butelka z korkiem	EDTA 0.05M	H319
HCl, 0,0535M* roztwór mianowany	70 mL	125 mL szklana butelka z korkiem	HCl	H314, H335
Oranż metylowy, 0,1% wodny roztwór	25 mL	butelka z wkraplaczem	Methyl orange	H301
Wskaźnik mureksyd, stały zmieszany z NaCl w stosunku wagowym 1:250	w 10 mL butelce	mała zakręcana butelka	Murexide	
Próbka wody	500 mL	0.5 L plastikowy pojemnik	Water sample	
Zadanie 3				
Poly(alkohol winylowy)	5 butelek, po 40 mL	Zakręcane ciemne szklane butelki	P1, P2, P3, P4 i X	
Do użycia we wszystkich zadaniach				
Woda destylowana	500 mL	Plastikowa tryskawka	H ₂ O	
Do użytku przez wszystkich uczestników, na wspólnym stole				
Wodorowęglan sodu	800 mL	Zlewka 800 mL	NaHCO ₃	

***Stężenie podane na butelce jest tylko przybliżone. Dokładna wartość będzie podana na stanowisku.**

Szkło i sprzęt laboratoryjny

Pozycja	Ilość
Na każdym stanowisku	
5 mL plastikowa zakręcana fiolka oznaczona "1" z twoim kodem zawodnika	1
5 mL plastikowa zakręcana fiolka oznaczona "2" z twoim kodem zawodnika	1
Statyw laboratoryjny	1
Zlewka 50 mL	2
Zlewka 25 mL	2
Zlewka 25 lub 50 mL	1
Mieszadło magnetyczne	1
Magnetyczny element mieszający	2
Lejek do sączenia ze szklanym spiekem	2
Adapter	1
Okrągłodenna kolbka 50 mL	1
Pompka wodna	1
Pipeta 2 mL	2
Pipeta 5 mL	2
Napełniacz do pipet	1
Szpatułka	2
Plastikowa tryskawka	1
Pojemnik 800 mL na zlewki	1
Cylinder miarowy na 10 mL	1
Bibuła filtracyjna, okrągła	2
Nożyczki	1
Bibuła filtracyjna	2
Pałeczka szklana	1
Papierki wskaźnikowe pH (w zamykanej torebce plastikowej)	3
Wiskozymetr	1
Stoper	1
Gruszka gumowa 30 mL	1
Linijka	1
Marker	1
Biureta 25 mL	1
Pipeta 25 mL	1
Plastikowy lejek	1
Erlenmeyerka	2
Pasek testowy do oznaczenia całkowitej zawartości rozpuszczonych substancji stałych (w zamykanej torebce plastikowej)	1
Chusteczki papierowe (w rogu każdego stołu laboratoryjnego do użycia przez 3 zawodników)	1 paczka
Plastikowy koszyk	1
Papier milimetrowy	4 arkusze
Skala pH (w plastikowej zamykanej torebce)	1
Na stołach do wspólnego użytku	
Bibuła filtracyjna, okrągła	
Bibuła filtracyjna	
Rękawiczki	
Wagi	
Butelka oznaczona "H ₂ O dist."	
Termometr zanurzony w wodzie	
Cylinder miarowy 100 mL	
pH-metr	

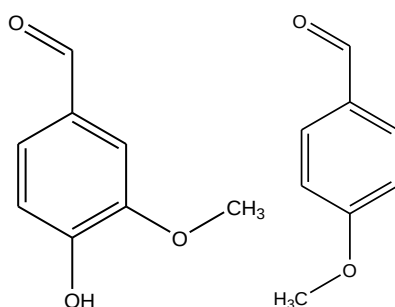
*Jeśli będziesz potrzebować więcej bibuły filtracyjnej, znajdziesz ją na wspólnym stole.

Zadanie 1	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
		Punkty	3.5	1.5	1	3	35	44

Zadanie 1. Synteza 2,4-dinitrofenylohydrazonów (13 pkt. z całości)

Hydrazony należą do grupy *imin*, które w cząsteczkach, w sąsiedztwie podwójnego wiązania węgiel-azot zawierają pojedyncze wiązanie azot-azot. Hydrazony powstają w reakcji hydrazyny zawierającej grupę NH_2 z aldehydami lub ketonami w odpowiednich warunkach. Hydrazonowe pochodne związków karbonylowych są często trwałymi, krystalicznymi, intensywnie zabarwionymi ciałami stałymi i dlatego są często używane do potwierdzania budowy aldehydów i ketonów.

Celem tego zadania będzie zidentyfikowanie 2 podstawionych benzaldehydów (pokazanych poniżej) poprzez zbadanie produktów ich reakcji z 2,4-dinitrofenylohydrazyną.



Procedura

Synteza 2,4-dinitrofenylohydrazonów

Uwaga! Nie prowadź dwóch syntez jednocześnie, ponieważ zlewka może spaść z mieszadła magnetycznego i stracisz mieszaninę reakcyjną.

Umieść w 50 mL zlewce magnetyczny element mieszający. Zlewkę, umieszczoną na mieszadle magnetycznym, przymocuj za pomocą metalowego pierścienia do statywu. Umieść w zlewce zawartość fiołki (200 mg 2,4-dinitrofenylohydrazyny) i zacznij powoli mieszać. Następnie, **wyłącznie w obecności asystenta**, ostrożnie wlej na osad jedną próbkę stężonego kwasu siarkowego (1 mL). Używając pipet dodaj do mieszaniny reakcyjnej, kroplami, 1,6 mL wody i 4 mL etanolu. Następnie, używając pipety, dodaj kroplami zawartość butelki z roztworem aldehydu („aldehyd 1” albo „aldehyd 2”, każda z nich zawiera 1,00 mmol aldehydu). Natychmiast powstaje jasny osad. Kontynuuj mieszanie przez 10 min, następnie dodaj 10 mL wody i mieszaj przez kolejne 3 minuty.

Izolacja i oczyszczanie produktu

Wytnij nożyczkami z bibuły filtracyjnej koło, o średnicy większej o około 1 cm niż średnica szklanego lejka ze spiekem do sączenia. Zwilż bibułę wodą i ostrożnie umieść ją na powierzchni sączka. Bibuła powinna przylegać równomiernie i ściśle. **Jeśli nie uda ci się wyciąć odpowiedniego sączka, weź nowy arkusz bibuły ze stołu do wspólnego użytku i powtórz wycinanie.** Zmontuj aparaturę do sączenia. Wyjmij ze zlewki, przy pomocy łopatk, element mieszający, a następnie przenieś produkt reakcji na sączek. Odkręć pompkę wodną (jeśli będziesz miał trudności, zwróć się do asystenta na sali, aby ci pomógł) i odsącz osad. Wlej niewielką ilość wody do zlewki i przenieś pozostałość produktu na

Zadanie 1	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
		Punkty	3.5	1.5	1	3	35	44

sączek. Przemycy osad na sączku wodą, aż krople wody wypływające z sączka będą miały odczyn obojętny. (Zlewki z kolby okrągłodennej wylewaj do pojemnika, oznaczonego jako „WASTE”). Przemycy osad dwa razy etanolem, używając każdorazowo nie więcej niż 3 mL. (**Uwaga: hydrazony są słabo rozpuszczalne w etanolu**). Wyszusz osad na sączku, przy włączonej pompce wodnej, od czasu do czasu spulchniając i odciskając produkt szklaną pałeczką. Po około 20-30 minutach przenieś ostrożnie wysuszony osad do samodzielnie wykonanego z bibuły pudełka. Pozostaw proszek do końcowego wysuszenia na powietrzu. Umieść pudełko z produktem w bezpiecznym miejscu (na przykład na półce). **Zakręć pompkę wodną, jeśli jej nie używasz!** Radzimy zważyć produkt, kiedy będzie wyglądał na suchy, aby uniknąć kolejek przy wagach. Na końcu produkty przenieś do plastikowych fiolek z twoim kodem zawodnika. Odpowiedz na pytania zamieszczone poniżej.

Uwaga: Otrzymane przez ciebie produkty będą następnie ponownie sprawdzane przez obsługę laboratorium.

Powtórz powyższe operacje z pozostałym aldehydem.

Plastikowa fiołka 1	Plastikowa fiołka 2
Masa pustej fiołki _____ mg	Masa pustej fiołki _____ mg
Masa fiołki z produktem _____ mg	Masa fiołki z produktem _____ mg
Masa produktu _____ mg	Masa produktu _____ mg

Podpis asystenta _____

1.1. Narysuj struktury: 2,4-dinitrofenylhydrazyny i obu produktów.

Zadanie 1	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
		Punkty	3.5	1.5	1	3	35	44

1.2. Jaki rodzaj stereoizomerii (o ile w ogóle) jest możliwy dla tych hydrazonów? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

☐ R/S ☐ E/Z ☐ treo/erytro ☐ manno/gluko ☐ D/L

2.1. Jaką rolę w reakcji tworzenia 2,4-dinitrofenylohydrazonu pełni kwas siarkowy? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

☐ odczynnika stechiometrycznego ☐ katalizatora ☐ reduktora ☐ utleniacza

2.2. Jak zmieni się szybkość reakcji, jeśli synteza będzie prowadzona w środowisku obojętnym? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

☐ bardzo wzrośnie ☐ trochę wzrośnie
☐ nie zmieni się ☐ reakcja będzie przebiegała bardzo wolno

2.3. Jak zmieni się szybkość reakcji, jeśli synteza będzie prowadzona w środowisku zasadowym? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

☐ bardzo wzrośnie ☐ trochę wzrośnie
☐ nie zmieni się ☐ reakcja nie będzie przebiegać

Charakterystyka

Umieść **małą** ilość (na końcu szpatułki) każdego produktu w osobnych 25 mL zlewkach. Dodaj do każdej zlewki 10 mL of acetonu. **Najlepsze wyniki otrzymuje się, kiedy barwa roztworu w obu zlewkach jest podobna – żółta i o podobnej intensywności.** Wlej do każdej zlewki 5 mL roztworu NaHCO₃. Wymieszaj powstałe mieszaniny szklaną pałeczką, używając do tego celu różnych końców pałeczeki.

3.1. Zaznacz kwadrat odpowiadający twoim obserwacjom zmian koloru roztworów

☐ W żadnej zlewce kolor się nie zmienił
☐ W obu zlewkach kolor się znacznie zmienił
☐ Kolor uległ znacznej zmianie tylko w jednej zlewce

Dodaj 2 mL roztworu NaOH do każdej powstałej mieszaniny, opisanej w pytaniu 3.1. Wymieszaj mieszaninę reakcyjną szklaną pałeczką.

3.2. Zaznacz, w kwadratach poniżej, swoje obserwacje zmian koloru.

☐ W żadnej zlewce kolor się nie zmienił
☐ W obu zlewkach kolor znacznie zmienił się
☐ Kolor zmienił się znacznie tylko w jednej zlewce

Zadanie 1	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
		Punkty	3.5	1.5	1	3	35	44

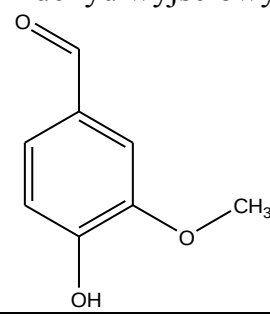
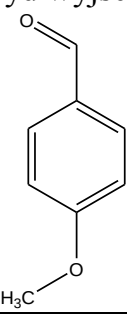
4.1. Jakie strukturalne cechy produktów mogą wyjaśnić zmiany ich koloru w reakcji z NaHCO_3 ? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

- ☐ obecność w pierścieniu benzenowym grupy MeO, w pozycji 4
☐ obecność w pierścieniu benzenowym grupy MeO, w pozycji 3
☐ obecność w pierścieniu benzenowym grupy OH, w pozycji 4
☐ obecność obu grup MeO i OH

4.2. Który z wymienionych procesów jest odpowiedzialny za zmianę koloru, obserwowaną w reakcji 2,4-dinitrofenylohydrazonów z wodnym roztworem NaOH? Zaznacz odpowiedni kwadrat.

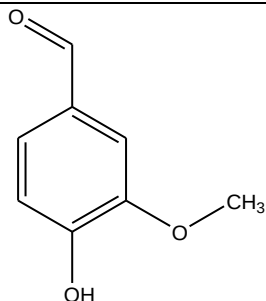
- ☐ hydroliza zasadowa ☐ dehydratacja ☐ hydratacja
☐ deprotonacja ☐ dehydrogenacja

4.3. Narysuj w prostokątach poniżej struktury głównych form związków organicznych obecnych w każdej reakcji testowej

Aldehyd wyjściowy: 	Aldehyd wyjściowy: 
Roztwór NaHCO_3	Roztwór NaHCO_3
Roztwór NaOH	Roztwór NaOH

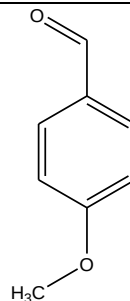
Zadanie 1	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	Całk.
		Punkty	3.5	1.5	1	3	35	44

5. Wstaw numer **1** lub **2** pod każdą pokazaną poniżej strukturą. Oblicz procentowe wydajności tworzenia każdego z hydrazonów.



Numer: _____

Obliczenie wydajności :



Numer: _____

Obliczenie wydajności:

Wydajności:

Numer 1 _____ %

Numer 2 _____ %

Wydanie dodatkowych odczynników	Podpis asystenta	Punkty karne
_____ _____ _____	_____ _____ _____	_____ _____ _____

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

Zadanie 2. Wyznaczanie Indeksu Nasycenia Langeliera wody w basenie (12 pkt. z całości)

Indeks Nasycenia Langeliera (LI) jest miarą korozyjności wody w basenie pływackim, jak również jej zdolności do rozpuszczania lub osadzania węglanu wapnia. Jeśli LI wynosi w przybliżeniu zero, woda uważana jest za “zrównoważoną”. Jeśli LI ma wartość dodatnią, woda wykazuje tendencję do osadzania węglanu wapnia i tworzy kamień kotłowy. Jeśli jest liczbą ujemną, woda wykazuje właściwości korozyjne i rozpuszcza węglan wapnia. Indeks LI jest kombinacją wartości współczynników fizycznych, zestawionych w Tabeli 1 i może być wyznaczony zgodnie ze wzorem:

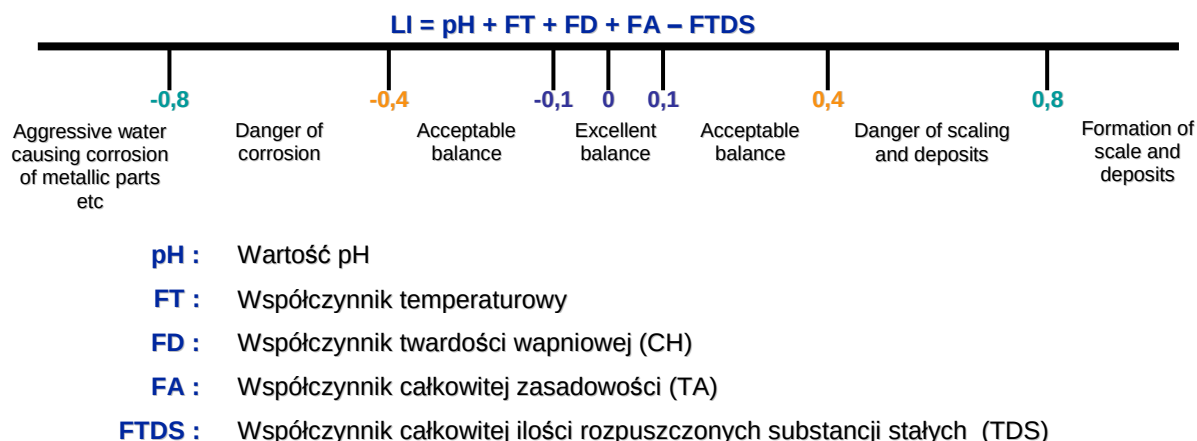


Table 1. Wartości i odpowiadające im współczynniki

Temperatura, °C	FT	Współczynnik twardości wapniowej (CH), mg/L CaCO ₃	FD	Współczynnik całk. zasadowości (TA), mg/L CaCO ₃	FA	Współczynnik całk. ilości rozp. subst. stałych TDS, mg/L NaCl	FTDS
0	0,0	5	0,3	5	0,7	0	12,0
3	0,1	25	1,0	25	1,4	-	-
8	0,2	50	1,3	50	1,7	1000	12,1
12	0,3	75	1,5	75	1,9	-	-
16	0,4	100	1,6	100	2,0	2000	12,2
19	0,5	150	1,8	125	2,1	-	-
24	0,6	200	1,9	150	2,2	3000	12,25
29	0,7	250	2,0	200	2,3	-	-
34	0,8	300	2,1	300	2,5	4000	12,3
41	0,9	400	2,2	400	2,6	-	-
53	1,0	600	2,35	800	2,9	5000	12,35
-	-	800	2,5	1000	3,0	-	-
-	-	1000	2,6	-	-	6000	12,4

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

Rozwiązując to zadanie, wyznaczysz wartość LI danej próbki wody. Pamiętaj, że twardość wyrażona jest jako równoważna stężeniu CaCO_3 (wyrażonemu w mg/L). Całkowita zasadowość, będąca kwasowym równoważnikiem całkowitej ilości węglanów i wodorowęglanów, jest także wyrażana w mg/L CaCO_3 , podczas gdy TDS jest przeliczana na stężenie NaCl (mg/L).

Przepisy laboratoryjne

Twardość wapniowa oznaczana jest na podstawie miareczkowania kompleksometrycznego z EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Miareczkowanie to przeprowadza się w silnie alkalicznym środowisku dla zamaskowania magnezu (duże ilości Mg^{2+} przeszkadzają w oznaczeniu z powodu współstrącania wapnia z $\text{Mg}(\text{OH})_2$; ponadto wskaźnik kompleksometryczny adsorbuje się na $\text{Mg}(\text{OH})_2$, co utrudnia obserwację zmiany barwy). Po dodaniu zasady miareczkowanie należy przeprowadzić natychmiast, aby zapobiec osadzeniu się CaCO_3 .

1.1. Napisz równanie reakcji zachodzącej w trakcie miareczkowania za pomocą $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:

Procedura oznaczania wapnia

- Napełnij biuretę mianowanym roztworem **EDTA** (o dokładnym stężeniu 0,0443 M).
- Odpipetuj próbkę wody (**Water sample**) o obj. 20 mL do kolbki Erlenmeyera.
- Za pomocą 10-mL cylindra miarowego dodaj 3 mL 2M roztworu NaOH.
- Za pomocą łopatki dodaj tyle wskaźnika – mureksydu, aby osiągnąć zauważalnie różową barwę roztworu.
- W ciągu kilku minut przeprowadź miareczkowanie za pomocą EDTA do zmiany barwy wskaźnika z różowej na purpurową.

1.2. Wypełnij tabelę 2.

Tabela 2

Miareczkowanie wapnia	Numer miareczkowania			
Początkowy odczyt biurety, mL				
Końcowy odczyt biurety, mL				
Zużyta objętość, mL				

Ostatecznie przyjęta objętość, mL _____

2. Oblicz twardość próbki wody w mg/L CaCO_3 . Zapisz wynik w Tabeli 4 (patrz pytanie 7.).

Twoje obliczenia:

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

Pomiar pH. Znajdź miejsce w laboratorium, w którym znajduje się pH-metr (lub zapytaj asystenta opiekującego się Twoją salą)

- Umieść ok. 70-90 mL próbki wody w czystej kolbce Erlenmeyera.
- Usuń ochronną nakładkę z pH-metru (pozostaw nakładkę w pozycji stojącej, ponieważ znajduje się w niej roztwór).
- Oplucz elektrodę wodą destylowaną za pomocą plastikowej tryskawki.
- Włącz pH-metr przesuwając przełącznik ON/OFF w odpowiednie położenie.
- Zanurz miernik do badanego roztworu i zamieszaj go delikatnie przez wirowe ruchy kolbki.
- Połącz kolbkę na stole i poczekaj do ustalenia się wartości odczytu (nie więcej niż przez 1 minutę).
- Odczytaj i zapisz wartość pH.
- Wyłącz miernik, oplucz elektrodę wodą destylowaną i załóż z powrotem nakładkę ochronną (jeżeli utworzyła się kolejka do pH-metru, przekaz go następnemu zawodnikowi).

3.1. Zapisz wartość pH w Tabeli 4 (patrz pytanie 7).

3.2. Która forma kwasu węglowego dominuje w Twojej próbce wody?

Uzasadnij swój wybór obliczeniami i zaznacz jeden kwadracik w arkuszu odpowiedzi.

Uwaga: Stałe dysocjacji kwasu węglowego wynoszą $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

Twoje obliczenia:

☐ Węglan ☐ Wodorowęglan ☐ Kwas węglowy

3.3. Napisz równanie jonowe dominującej reakcji przebiegającej w trakcie miareczkowania próbki wody za pomocą HCl.

Oznaczanie całkowitej zasadowości. Dla oznaczenia całkowitej zasadowości próbki wody należy ją miareczkować do H_2CO_3 . Stosowanym wtedy wskaźnikiem kwasowo-zasadowym jest oranż metylowy, który zaczyna zmieniać swoją barwę z żółtej na pomarańczową przy pH około 4,5.

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

Przemyj biuretę wodą destylowaną i napełnij ją mianowanym roztworem HCl (o dokładnym stężeniu 0,0535 M).

- Odpipetuj 50,0 mL próbkę wody do kolbki Erlenmeyera i dodaj 3 krople roztworu oranżu metylowego.
- Jeżeli próbka przed dodaniem kwasu ma barwę pomarańczową, jej całkowita zasadowość wynosi zero. Jeśli roztwór jest żółty, miareczkuj go mianowanym roztworem kwasu do pierwszej zauważalnej zmiany barwy na pomarańczową. Zapisz objętość zużytego titranta.

4.1. Wypełnij Tabelę 3.

Tabela 3

<i>Oznaczanie zasadowości</i>	Numer miareczkowania			
Początkowy odczyt biurety, mL				
Końcowy odczyt biurety, mL				
Zużyta objętość, mL				

Ostatecznie przyjęta objętość, mL _____

4.2. Oblicz całkowitą zasadowość (w mg/L CaCO₃). Zapisz wynik w Tabeli 4 (patrz pytanie 7).

Twoje obliczenia:

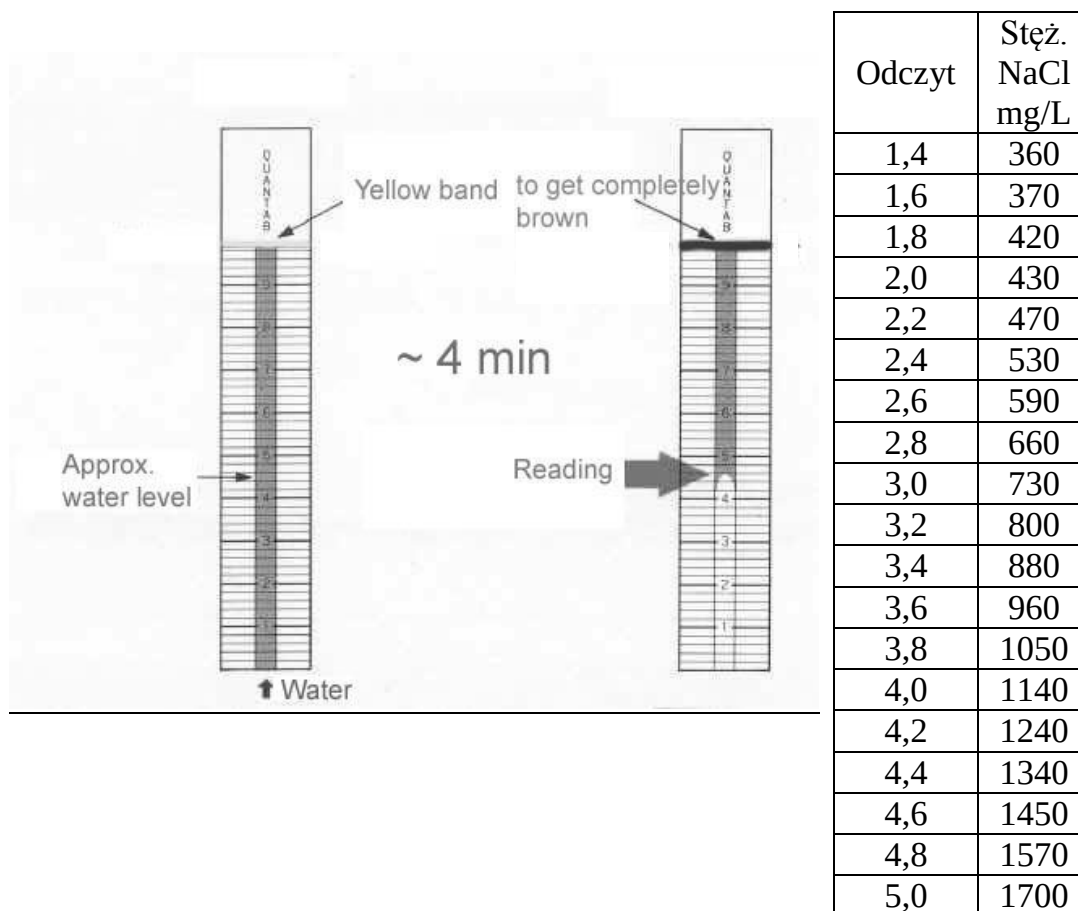
5. Pomiar temperatury. Odczytaj wartość za pomocą termometru znajdującego się na stanowisku zbiorczym i zapisz ją w Tabeli 4 (patrz pytanie 7).

6. Oznaczanie TDS w próbce wody za pomocą paska testowego.

- Napełnij zlewkę próbką wody do poziomu ok. 3 cm wysokości. Zanurz pasek w wodzie, pilnując, aby żółta strefa na górze paska nie stykała się z cieczą.
- Odczekaj 3-4 minuty, aż żółta strefa stanie się całkowicie brązowa. Odczytaj odpowiednią wartość w sposób pokazany na poniższym rysunku, podając odczytaną wartość z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.
- Zapisz odczytaną wartość:

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

- d) Określ wartość stężenia TDS Twojej próbki jako stężenie NaCl, mg/L, na podstawie danych w tabeli po prawej stronie rysunku.
- e) Zapisz stężenie NaCl w Tabeli 4 (patrz pytanie 7).



7. Wypełnij wszystkie puste miejsca w Tabeli 4. Oblicz wartość LI i zapisz wynik w Tabeli 4. Wartości współczynników podawaj z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.

Pokaż obliczenia:

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

Tabela 4. Obliczanie LI próbki wody

Numer próbki wody (Water sample Number) _____					
CH, mg/L CaCO ₃	TA, mg/L CaCO ₃	t, °C	pH	TDS, mg/L NaCl	LI
FD	FA	FT		FTDS	

Pytania teoretyczne. Poprawianie bilansu wody.

Jeżeli LI znacznie odbiega od zera, wymaga skorygowania do wartości zerowej.

Załóżmy, że otrzymałeś(-aś) próbkę wody z basenu zbadaną w taki sam sposób, jak wcześniej przez Ciebie. Wyniki tych analiz są następujące: CH = 550 mg/L, FD = 2,31, TA = 180 mg/L, FA=2,26, $t^{\circ} = 24^{\circ}\text{C}$, FT = 0,6; TDS = 1000 mg/L , FTDS = 12,1, pH = 7,9, LI = 0,97.

Konserwator z obsługi basenu dodał po 10 mL 0,0100 M roztworów następujących substancji (NaHCO₃, NaOH, NaHSO₄, CaCl₂, EDTA (w postaci dwuwodnej soli dwusodowej) i HCl) do różnych próbek wody z basenu o objętości 200 mL każda (tzn. jeden odczynnik do każdej próbki).

8. Określ, czy CaSO₄ osadził się po dodaniu NaHSO₄.

Uwaga: Iloczyn rozpuszczalności CaSO₄ wynosi $5 \cdot 10^{-5}$. Załóż, że osad CaCO₃ nie tworzy się po dodaniu żadnego z powyższych odczynników.

Twoje obliczenia:

Twoja odpowiedź (zaznacz jedną) Tak ☐ Nie ☐

Zadanie 2	Kod zawodnika _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Całk.
		Punkty	27	0	5	25	0	4	8	1	9	79

9. Wypełnij poniższą tabelę przez pokazanie kierunków zmian zachodzących pod wpływem dodania każdego z odczynników do tej konkretnej próbki wody (użyj znaku “+” jeśli wartość współczynnika rośnie, znaku “-”, jeżeli maleje, i cyfry “0”, jeśli nie ulega zmianie).

Tabela 5

Odczynnik	pH	FA	FD	FTDS	LI
NaHCO ₃					
NaOH					
NaHSO ₄					
CaCl ₂					
Na ₂ H ₂ Y					
HCl					

Wydanie dodatkowych odczynników	Podpis asystenta	Punkty karne
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

Zadanie 3	Imię i nazwisko	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

Zadanie 3. Wyznaczanie masy cząsteczkowej metodą wiskozymetryczną (15 pkt. z całości)

Współczynnik lepkości jest miarą oporu, jaką ciecz stawia przepływowi. Można go wyznaczyć, mierząc szybkość przepływu cieczy przez cienką kapilarę. Lepkość roztworu polimeru wzrasta ze wzrostem jego stężenia. Dla ustalonego stężenia, silniejsze oddziaływania między rozpuszczalnikiem i polimerem powodują większe rozprzestrzenianie się zwojów polimerowych i w konsekwencji – podwyższenie lepkości.

Jeśli gęstość rozcieńczonego roztworu polimeru jest równa gęstości rozpuszczalnika, definiuje się lepkość zredukowaną η_{red} roztworu polimeru o stężeniu c (g/mL), w następujący sposób:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c} \quad [mL/g],$$

gdzie t i t_0 oznaczają czasy przepływu, odpowiednio, roztworu i czystego rozpuszczalnika. Dla rozcieńczonych roztworów polimerów zredukowana lepkość zależy od stężenia następująco:

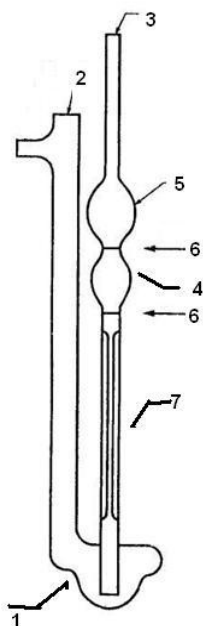
$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc,$$

gdzie k jest parametrem wyrażonym w (mL²/g²), natomiast $[\eta]$ jest lepkością graniczną (ang. *intrinsic viscosity*), wyrażoną w (mL/g). Graniczna lepkość $[\eta]$ wyznaczana jest przez ekstrapolację zredukowanej lepkości do zerowego stężenia polimeru. Ogólnie, graniczna lepkość zależy od masy cząsteczkowej M polimeru, zgodnie z równaniem Marka-Kuhna-Houwinka:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

gdzie K i α oznaczają stałe specyficzne dla danej pary rozpuszczalnik-polimer, w danej temperaturze. Zatem, M można wyznaczyć z równania Marka-Kuhna-Houwinka na podstawie eksperymentalnie wyznaczonej wartości $[\eta]$ i wzorcowych danych dla K i α .

Jak wykonać pomiar wiskozymetryczny



- 1 – naczynie do zbierania cieczy
- 2, 3 – dodatkowe rurki
- 4 – Naczynie pomiarowe
- 5 – Naczynie do zbierania cieczy
- 6 – Kreski wskazujące poziom cieczy
- 7 - Kapilara

Zadanie 3	Imię i nazwisko	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

- a) Umieść wiskozymetr w statywie tak, aby rurka (3) była ustawiona pionowo, a naczynie do zbierania cieczy (1) spoczywało na podstawie statywu laboratoryjnego. Ustaw łapę utrzymującą przyrząd w statywie tak nisko, jak to możliwe.
- b) Za pomocą pipety, poprzez rurkę (2), wprowadź 10 mL analizowanej cieczy do naczynia zbiorczego (1)
- c) Umieść napełniacz pipet lub gumową gruszkę na górze rurki (3) i zasysaj ciecz do naczynka pomiarowego (4) tak, aby ciecz została wciągnięta do naczynia ją zbierającego (5). W trakcie zasysania unikaj pęcherzyków powietrza w kapilarze (7) i naczyniach (4, 5), ponieważ ich obecność może spowodować powstanie znacznych błędów eksperymentalnych. Menisk cieczy powinien znajdować się ok. 10 mm nad górną kreską (6).
- d) Wyzeruj stoper i usuń napełniacz pipet lub gumową gruszkę z rurki (3). Ciecz zacznie spływać w dół do naczynka zbierającego (1).
- e) Zmierz **czas przepływu**: włącz stoper, gdy menisk cieczy przechodzi przez położenie górnej kreski (6) i zatrzymaj stoper, gdy menisk ten mija niższy znacznik (6).

UWAGA: Posługuj się wiskozymetrem bardzo ostrożnie!

Jeśli stłuczysz swój wiskozymetr, nie dostaniesz nowego!

Jeśli jednak stłukłeś(-aś) wiskozymetr, powiadom o tym asystenta. Wtedy będziesz mógł próbować wykonywać dalej eksperymenty używając, zamiast wiskozymetru, pipety o poj. 25 mL i zlewki.

Oczyść wiskozymetr trzykrotnie wodą z kranu i jednokrotnie wodą destylowaną, zanim przejdziesz do badania próbki nowego polimeru. Aby tego dokonać, przemyj wiskozymetr najpierw wodą z kranu, a następnie przepłucz wodą destylowaną. Nie ma potrzeby przemywania roztworem polimeru – co prawda może to spowodować powstanie pewnego błędu, ale będzie on pomijalnie mały.

NIE jest konieczne wypełnianie wszystkich pól w tabelach, w Arkuszach Odpowiedzi. Przeprowadź tyle eksperymentów, ile uważasz za stosowne dla dokładnego wyznaczenia wartości średniej.

Sposób postępowania

Otrzymałeś (-aś) zestaw wodnych roztworów polimerów (0,01 g/mL, roztwory podstawowe). Trzy z roztworów P1-P4 to roztwory poli(alkoholu winylowego), podczas gdy czwarty stanowi roztwór częściowo zhydrolizowanego poli(octanu winylu), zawierającego ok. 10% niezhydrolizowanych jednostek. Nie jest wiadome, który z roztworów P1-P4 jest częściowo zhydrolizowanym poli(octanem winylu). Masy cząsteczkowe polimerów P1-P4 podane są w Tabeli.

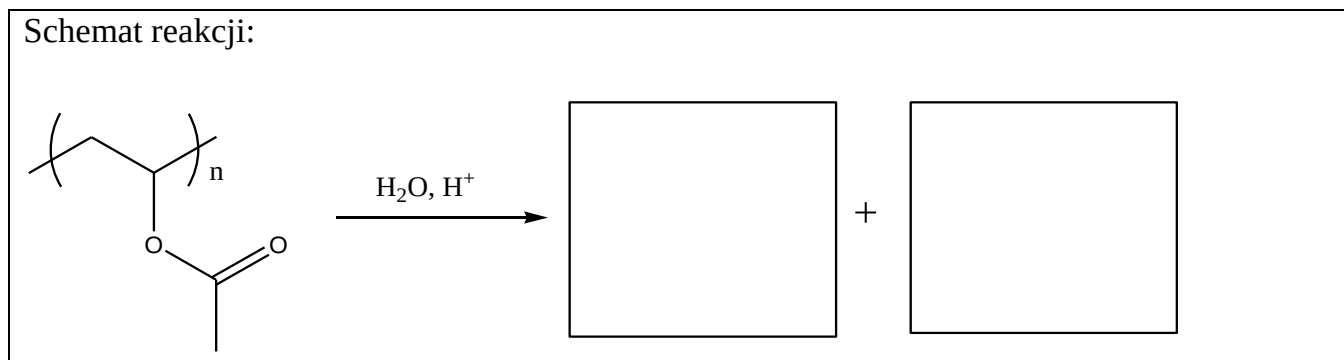
Przybliżona masa cząsteczkowa	Kod próbki
26650	P2
50850	P1
65300	P4
91900	P3

Próbka X to poli(alkohol winylowy) o nieznannej masie cząsteczkowej.

Zadanie 3	Imię i nazwisko	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

Twoim zadaniem, w trakcie rozwiązywania tego problemu, będzie zidentyfikowanie, który z roztworów P1-P4 to roztwór częściowo zhydrolizowanego poli(octanu winylu) i wyznaczenie masy cząsteczkowej polimeru X.

1. Zapisz schemat reakcji otrzymywania poli(alkoholu winylowego) przez hydrolizę poli(octanu winylu).



2. Wybierz (zakreślając odpowiednie okienko), polimer, który wykazuje silniejsze oddziaływanie z wodą i porównaj lepkości wodnych roztworów całkowicie i częściowo zhydrolizowanych poli(octanów winylu). Załóż, że stężenia roztworów i masy cząsteczkowe polimerów są jednakowe.

Poli(alkohol winylowy)	☐
Częściowo zhydrolizowany poli(octan winylu)	☐

Porównaj lepkości:

η poli(alkohol winylowy) _____ η częściowo zhydrolizowany poli(octan winylu) (wstaw <, > albo $\approx$)

3. Zmierz czas przepływu czystego rozpuszczalnika (wody destylowanej). Nie jest konieczne wypełnienie wszystkich pól poniżej

Przyjęta wartość: _____ s

4. Zmierz czasy przepływu podstawowych roztworów P1-P4, oraz roztworu X. Oblicz zredukowane lepkości. Nie jest konieczne wypełnienie wszystkich pól w polach odpowiedzi (Answer Boxes). Przeprowadź tyle eksperymentów, ile uważasz za stosowne dla dokładnego wyznaczenia wartości średniej.

Zadanie 3	Imię i nazwisko	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

Próbka→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
Czas przepływu, s					
Przyjęty czas przepływu:	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s	_____ s

Obliczenia:

Próbka→	P2 (26650)	P1 (50850)	P4 (65300)	P3 (91900)	X
Zredukowana lepkość roztworów podstawowych mL/g					

5. Obwiedź kółkiem symbol roztworu z zestawu P1-P2-P3-P4, który odpowiada próbce częściowo zhydrolizowanego poli(octanu winylu). **Wskazówka:** Uwzględnij podane masy cząsteczkowe polimerów P1-P4.

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

NIE UŻYWAJ TEGO POLIMERU W NASTĘPNEJ CZĘŚCI DOŚWIADCZEŃ

6. Dla wyznaczenia parametrów równania Marka-Kuhna-Houwinka i obliczenia nieznanej masy cząsteczkowej X wybierz i obwiedź kółkiem dwa najbardziej odpowiednie roztwory poli(alkoholu winylowego) o różnych masach cząsteczkowych. Załóż, że błąd bezwzględny wyznaczania lepkości granicznej nie zależy od masy cząsteczkowej próbki.

P1	P2	P3	P4
----	----	----	----

7. Używając odpowiedniego szklanego sprzętu do przygotowywania roztworów, zmierz czas przepływu odpowiedniej liczby rozcieńczonych roztworów trzech próbek poli(alkoholu winylowego): tego o nieznanej masie cząsteczkowej (X) oraz pary poli(alkoholi winylowych) wybranych w pytaniu 6, i oblicz odpowiednie zredukowane lepkości. W obliczeniach stężeń rozcieńczonych roztworów załóż, że gęstość roztworów polimeru jest równa gęstości wody. Wyznacz graniczne lepkości dla każdej z badanych próbek. Dołącz papier milimetrowy ze swoimi wykresami do Arkusza odpowiedzi. **Uwaga:** jeśli chciałbyś (-abyś) umieścić na jednym

Zadanie 3	Imię i nazwisko	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

wykresie dane odnoszące się do różnych próbek, użyj wyraźnie odmiennych symboli dla każdego zbioru danych. Nie jest konieczne wypełnianie wszystkich pól w tabeli znajdującej się w Arkuszu Odpowiedzi.

Próbka: ____					
Stężenie, g/mL:					
Roztwór podstawowy, mL					
Woda, mL					
Czas przepływu, s:					
Przyjęty czas przepływu, s					
Lepkość zredukowana, mL/g					
Lepkość graniczna $[\eta]$, mL/g					

Próbka: ____					
Stężenie, g/mL:					
Roztwór podstawowy, mL					
Woda, mL					
Czas przepływu, s:					
Przyjęty czas przepływu, s					
Lepkość zredukowana, mL/g					
Lepkość graniczna $[\eta]$, mL/g					

Zadanie 3	Imię i nazwisko _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika _____	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

Próbka: ____					
Stężenie, g/mL:					
Roztwór podstawowy, mL					
Woda, mL					
Czas przepływu, s:					
Przyjęty czas przepływu, s					
Lepkość zredukowana, mL/g					
Lepkość graniczna $[\eta]$, mL/g					

Zestawienie wyników eksperymentalnych (wstaw tylko zmierzone wartości)

Próbka→	P__	P__	X
Stężenie (c), g/mL:	0,01	0,01	0,01
Lepkość zredukowana (η_{red}), mL/g			
c (1. rozcieńczenie), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (2. rozcieńczenie), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (3. rozcieńczenie), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (4. rozcieńczenie), g/mL:			
η_{red} , mL/g			
c (5. rozcieńczenie), g/mL:			
η_{red} , mL/g			

Zadanie 3	Imię i nazwisko _____	Pytanie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
	Kod zawodnika _____	Punkty	3	2	0	27,5	5	0	19,5	4	1	64

8. Napisz postać równania, którego użyłbyś (-łabyś) do wyznaczenia K i α .

Wyznacz wartości K i α dla wodnego roztworu poli(alkoholu winylowego).

$K = \text{_____ mL/g}$	$\alpha = \text{_____}$
-------------------------	-------------------------

9. Używając otrzymanych wartości K i α oraz granicznej lepkości roztworu X, oblicz masę cząsteczkową polimeru X. Jeśli nie udało Ci się wyznaczyć K i α , użyj następujących wartości: $K = 0,1 \text{ mL/g}$ and $\alpha = 0,5$.

Moje obliczenia:

$M(X) = \text{_____}$

Wydanie dodatkowych odczynników	Podpis asystenta	Punkty karne
<u>Stłuczenie wiskozymetru</u> _____ _____	_____ _____ _____	<u>0</u> _____ _____ _____

IUPAC Periodic Table of the Elements																	
1 H hydrogen [1.007; 1.009]																	2 He helium 4.003
3 Li lithium [6.938; 6.997]	4 Be beryllium 9.012	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										5 B boron [10.80; 10.83]	6 C carbon [12.00; 12.02]	7 N nitrogen [14.00; 14.01]	8 O oxygen [15.99; 16.00]	9 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31	13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08; 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05; 32.08]	17 Cl chlorine [35.44; 35.46]	18 Ar argon 39.95										
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3; 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium						
			57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0
			89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

- IUPAC 2009 Standard atomic weights abridged to four significant digits (Table 4 published in *Pure Appl. Chem.* 83, 359-396 [2011]; doi:10.1351/PAC-REP-10-09-14). The uncertainty in the last digit of the standard atomic weight value is listed in parentheses following the value. In the absence of parentheses, the uncertainty is one in that last digit. An interval in square brackets provides the lower and upper bounds of the standard atomic weight for that element. No values are listed for elements which lack isotopes with a characteristic isotopic abundance in natural terrestrial samples. See PAC for more details.

- Claims for the discovery of all the remaining elements in the last row of the Table, namely elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118, and for which no assignments have yet been made, are being considered by a IUPAC and IUPAP Joint Working Party.

Copyright © 2012 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY