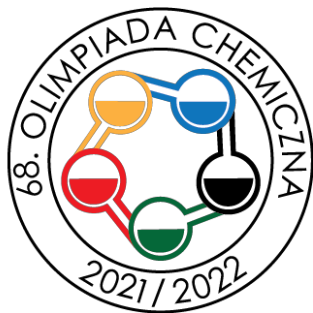




ETAP II

28.01.2022

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:00 – 17:00

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”, które następnie przeliczane są na punkty.

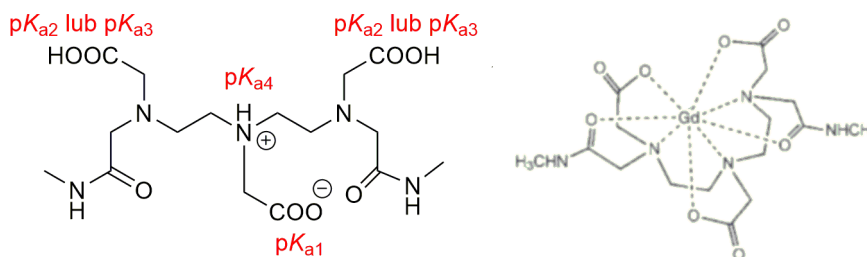
PUNKTACJA KOŃCOWA: każde zadanie po 20 pkt. (suma **100 pkt.**)

ZADANIE 1

Kompleksy

Kompleks Gd^{3+} z DTPA-BMA (pochodną kwasu dietyleno-triamino-pentaoctowego) był stosowany jako środek kontrastowy do podawania dożylnego w badaniach za pomocą rezonansu magnetycznego. Ligand DTPA-BMA (L) jest ośmiokleszczowym odczynnikiem kompleksującym, który wiąże jony Gd^{3+} w molowej proporcji $Gd:L = 1:1$. Masa molowa kompleksu Gd-DTPA-BMA wynosi $573,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Struktura ligandu w formie, która wykazuje zerowy całkowity ładunek elektryczny oraz struktura kompleksu Gd-DTPA-BMA są przedstawione poniżej.



Ujemne logarytmy stałych dysocjacji słabego kwasu DTPA-BMA wynoszą odpowiednio:

$pK_{a1} = 1,91$, $pK_{a2} = 3,47$, $pK_{a3} = 4,40$, $pK_{a4} = 9,00$.

Polecenia:

a. (2 m.) Na podstawie wartości stałych dysocjacji oraz przedstawionego powyżej rysunku, podaj wszystkie możliwe formy jonowe ligandu, w kolejności od tej zawierającej najwięcej atomów wodoru. Zapis podaj w formie $H_x\text{DTPA-BMA}^y$, gdzie x jest liczbą atomów wodoru przy grupach

ulegających protonacji, a y jest całkowitym ładunkiem tej formy. Podaj, która z tych form wiąże jony Gd^{3+} w kompleksie Gd-DTPA-BMA.

b. (7 m.) Oblicz ułamki molowe dwóch dominujących form ligandu (DTPA-BMA) dla pH równego pH krwi (7,4). Podaj ich wzory (w postaci $H_xDTPA-BMA^y$) oraz narysuj ich wzory strukturalne.

c. (4 m.) Kompleks GdL (gdzie L to odpowiednia forma kwasu DTPA-BMA) ma stałą trwałości $\log \beta = 16,9$. Standardowa dawka preparatu zawierającego kompleks, podawana podczas badania magnetycznym rezonansem jądrowym dorosłego człowieka to 20 ml, a stężenie kompleksu w preparacie wynosi 287 mg/ml.

Oblicz, jakie jest stężenie molowe wolnych jonów Gd^{3+} w krwi, po podaniu standardowej dawki preparatu.

Uwaga: Przyjmij, że całkowita objętość krwi dorosłego człowieka to 5 litrów. Załóż, że jony Gd^{3+} nie łączą się z żadnym innym indywiduum chemicznym oraz że inne formy kwasu DTPA-BMA w ogóle nie wiążą jonów Gd^{3+} .

d. (4 m.) Pomimo szerokiego stosowania w przeszłości kompleksu Gd-DTPA-BMA w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego okazało się, że w bardzo rzadkich przypadkach może to prowadzić do groźnej choroby nerek, wywoływanej przez odkładanie się trudnorozpuszczalnej soli $GdPO_4$. Sól ta ma tak niski iloczyn rozpuszczalności, że może strącać się nawet po podaniu standardowej dawki preparatu.

Na podstawie tej informacji oszacuj, jaka jest wartość pK_{SO} (ujemnego logarytmu z iloczynu rozpuszczalności soli) dla $GdPO_4$.

Uwaga: Załóż, że, całkowite stężenie fosforanów w krwi to $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz że wolne jony kompleksu wiążą się wyłącznie z fosforanami w postaci jonów PO_4^{3-} .

Dla kwasu fosforowego(V) $pK_{a1} = 2,16$, $pK_{a2} = 7,21$, $pK_{a3} = 12,32$.

e. (3 m.) Zapisz konfigurację elektronową atomu ${}_{64}Gd$ oraz jonu ${}_{64}Gd^{3+}$. Na podstawie konfiguracji wyjaśnij, dlaczego związki gadolinu są tak szeroko używane w badaniach za pomocą rezonansu magnetycznego.

ZADANIE 2

Struktura związków berylu

Beryl znacząco różni się właściwościami od innych pierwiastków drugiej grupy układu okresowego. Mały promień jonowy Be^{2+} (27 pm) oraz duża gęstość ładunku powodują, że beryl(II) działa silnie polaryzująco na aniony i wiązania mają wyraźny charakter kowalencyjny. W związkach beryl(II) przyjmuje liczbę koordynacyjną 2 jedynie w cząsteczkach występujących w fazie gazowej (np. BeH_2), natomiast w fazie stałej związki berylu(II) tworzą struktury o l.k. = 3 (np. w postaci anionu BeO_3^{4-})

lub l.k. = 4 (m.in. w anionie BeF_4^{2-}). Znane są również struktury, w których występuje połączenie trójkątnych jednostek BeO_3^{4-} z czworosciennymi BeO_4^{6-} (np. w podsieci anionowej soli $\text{Na}_8\text{Be}_4\text{O}_8$).

Próbkę metalicznego berylu o masie 492 mg roztworzono w 1 M kwasie solnym. W wyniku reakcji zachodzącej ilościowo w temperaturze pokojowej wydzielął się bezbarwny gaz, którego objętość w przeliczeniu na warunki normalne wyniosła około $1,22 \text{ dm}^3$. Po zateżeniu roztworu, wydzielono bezbarwne kryształy soli **A**, które ogrzane do temperatury 200°C zmniejszają swoją masę o około 47%, a jedynym stałym produktem dehydratacji jest związek **B**. Sól tę można również otrzymać m.in. poprzez ogrzewanie berylu w strumieniu chloru lub chlorowodoru, a także w reakcji tlenku berylu z czterochlorkiem węgla w podwyższonej temperaturze. W strukturze związku **A** występuje sieć wiązań wodorowych ($3c - 4e$ – oddziaływanie trójbcentryczne, czteroelektronowe), natomiast związek **B** ma budowę polimeryczną z koordynacją czworoscienną wokół berylu(II). Związek **B** jest rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak etery, alkohole, ketony (zasady Lewisa). Roztwór wodny związku **B** ma odczyn kwasowy, a w wyniku hydrolizy, w zależności od stężenia soli berylu oraz odczynu roztworu, powstają różne produkty, np. $[\text{Be}(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]^+$, $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Be}_2\text{O}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. W rozcieńczonych roztworach trwałe są jony o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$ mające budowę pierścieniową, w których każdy atom berylu(II) ma otoczenie czworoscienne.

W wyniku reakcji związku **B** z wodorkiem litu w roztworze eterowym wydziela się osad związku **C**, który łatwo reaguje z wodą z wydzieleniem łatwopalnego gazu. Stały związek **C** ma budowę łańcuchową, a orbitale walencyjne atomów berylu mają przypisaną hybrydyzację sp^3 . W związku z tym występują wiązanie kowalencyjne, które spotykane jest również w boranach.

W reakcji węglanu berylu z lodowatym kwasem octowym wydziela się bezbarwny, niepalny gaz, a z uzyskanego roztworu w niskiej temperaturze krystalizuje bezwodny związek **D**, który w swoim składzie zawiera 8,87 %_{mas.} berylu i 51,19 %_{mas.} tlenu. W cząsteczce tego związku ligand tlenkowy otoczony jest czterema atomami berylu(II) o hybrydyzacji sp^3 , których sferę koordynacyjną uzupełniają aniony octanowe.

Polecenia:

- (3 m.) Podaj sumaryczne wzory związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij podając stosowne obliczenia.
- (2 m.) Napisz równanie reakcji, w formie jonowej, hydrolizy zachodzącej w roztworze wodnym soli **B**. Uwzględnij pełne otoczenie ligandowe każdego reagenta biorącego udział w tej reakcji.
- (2 m.) Jakiego typu kwasowo-zasadowym reagentem jest akwajon berylu(II) w reakcji hydrolizy? Odpowiedź krótko uzasadnij.
- (2 m.) Zaproponuj (narysuj lub opisz) budowę pierścieniowego jonu $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$.
- (2 m.) Narysuj wzór elektronowy Lewisa fragmentu polimerycznego związku **B**.
- (2 m.) Omów wiązania występujące w związku **C**.

- g.** (1 m.) Napisz cząsteczkowe równanie reakcji związku **C** z wodą.
- h.** (3 m.) Ustal wzór związku **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- i.** (2 m.) Napisz cząsteczkowe równanie reakcji otrzymywania związku **D** w reakcji węglanu berylu z kwasem octowym.
- j.** (3 m.) Narysuj budowę przestrzenną cząsteczki związku **D**.
- k.** (2 m.) Tlenki berylówców występują w postaci izostrukturnej z NaCl lub z wurcytem. Jaką strukturę może mieć trwały w temperaturze pokojowej α -BeO? Odpowiedź krótko uzasadnij.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; Be – 9,01; O – 16,00; Cl – 35,45;

oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

ZADANIE 3

Uran w wodzie pitnej

Uran jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem w przyrodzie. Występuje praktycznie wszędzie, jednak jego stężenie jest najczęściej skrajnie niskie. W przypadku, gdy wody przepływają przez skały lub tereny zawierające związki uranu, jego zawartość w wodzie rośnie i może przekroczyć normy obowiązujące w danym kraju. Jednym z rozważanych sposobów uzdatniania tego typu wód jest zastosowanie procesów elektrochemicznych.

Sporządzono dwa roztwory, w dwóch kolbach o objętości 50,0 ml każda. W kolbie **A**, w niewielkiej ilości wody rozpuszczono 6,465 g węglanu sodu oraz naważkę świeżo otrzymanego dwuwodnego octanu uranylu(VI) o aktywności 30,6 Bq, wykazywanej łącznie przez wszystkie izotopy uranu o składzie izotopowym podanym w Tabeli:

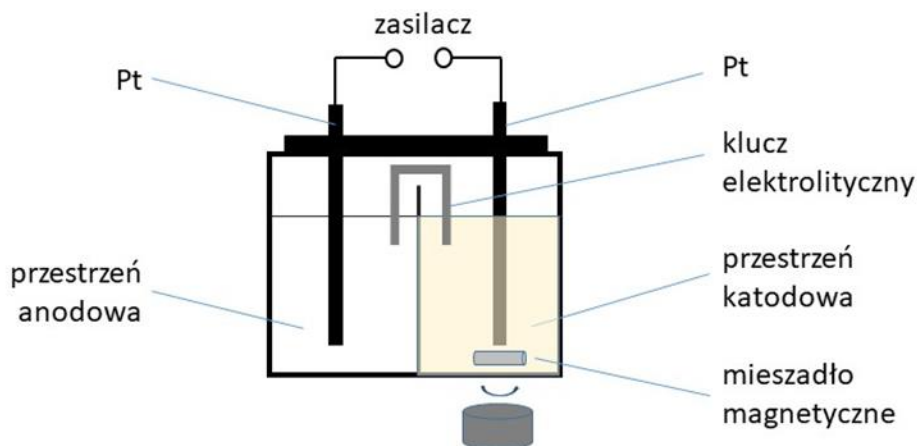
Wybrane właściwości naturalnych izotopów uranu

izotop	$T_{1/2}$ / lata	zawartość / % _{mas.}
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$	99,2742
^{235}U	$7,04 \cdot 10^8$	0,7204
^{234}U	$2,45 \cdot 10^5$	0,0054

Następnie kolbę A dopełniono wodą do kreski, jednocześnie doprowadzając roztwór do pH 11,02.

Z kolei w kolbie **B** rozpuszczono w niewielkiej ilości wody 6,465 g węglanu sodu i dopełniono kolbę wodą do kreski, również doprowadzając roztwór do pH 11,02.

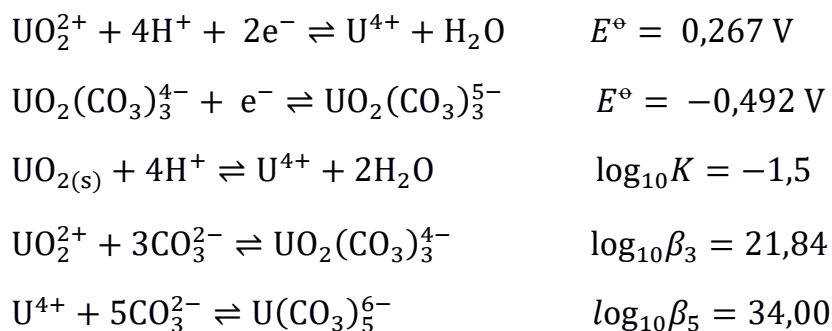
Następnie otrzymane roztwory wprowadzono do elektrolizera, którego schemat jest przedstawiony poniżej:



Urządzenie to składało się z 2 przestrzeni – anodowej i katodowej – oddzielonych przegrodą uniemożliwiającą mieszanie się roztworów ale połączonych przewodzącym kluczem elektrolitycznym. Jako elektrody zastosowano blaszki platynowe. Część anodową wypełniono całą ilością roztworu z kolby **B**, a część katodową - całą ilością roztworu z kolby **A**. W trakcie elektrolizy roztwór w przestrzeni katodowej był cały czas mieszany, a temperatura całego układu wynosiła 25°C.

Podczas elektrolizy U(VI) ulegał reakcji redukcji do krystalicznego tlenku uranu(IV), nie powstawały natomiast jonowe, rozpuszczalne formy U(V) lub U(IV).

Standardowe potencjały redukcji (E°) różnych form uranu, zestawione względem standardowej elektrody wodorowej (SHE), w temp. 25°C i w środowisku wodnym, są następujące:



W obliczeniach przyjmij, że aktywność termodynamiczna wody i krystalicznego UO_2 są równe 1, oraz że współczynniki aktywności wszystkich jonów w roztworach są równe 1. Wpływ zawartości soli uranu na zmianę stężenia jonów węglanowych w roztworze uznaj za zanedbywalnie mały. Przyjmij także, że powstawanie innych niż węglanowe kompleksów uranu jest do pominięcia oraz że gęstość roztworów jest równa $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Polecenia:

a. (2 m.) Oblicz stężenie molowe jonów węglanowych w roztworze, w przestrzeni anodowej przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.

- b.** (3 m.) Oblicz całkowite stężenie molowe jonów U(VI) znajdujących się w roztworze przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.
- c.** (2 m.) W jakiej dominującej jonowej formie występuje U(VI) w roztworze, w warunkach opisanych w zadaniu? Odpowiedź uzasadnij przedstawiając stosowne obliczenia.
- d.** (1 m.) Zapisz równanie reakcji obrazujące proces otrzymania tlenku uranu(IV) z jonowej formy U(VI) w warunkach opisanych w zadaniu.
- e.** (5 m.) Oblicz wartość $E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ$ (względem potencjału standardowej elektrody wodorowej).
- f.** (4 m.) Oblicz wartość potencjału półogniwa (E) o schemacie:



oraz oblicz wartość $E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ$ (względem potencjału standardowej elektrody wodorowej).

- g.** (2 m.) Zgodnie z dyrektywą Rady UE z roku 2013, maksymalną dopuszczalną zawartość ^{238}U w wodzie pitnej ustalono na poziomie $3 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ (aktywność promieniotwórcza tego, konkretnego izotopu).

Podczas elektrolizy elektroda platynowa, w przestrzeni katodowej, miała potencjał $+145 \text{ mV}$ powyżej wartości potencjału półogniwa o schemacie z pkt. **f**. Czy jest możliwe, aby aktywność uranu-238 w badanym roztworze spadła poniżej wymienionego limitu ($3 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$)? Po wykonaniu obliczeń pamiętaj o udzieleniu odpowiedzi na zadane pytanie.

Uwaga: Jeśli nie potrafiłaś(eś) obliczyć wartości potencjału półogniwa w poprzednim punkcie, przyjmij, że jest ona równa $-0,650 \text{ V}$ (wzgl. potencjału standardowej el. wodorowej).

Załącz, że na katodzie nie przebiegają inne procesy, poza tym związanym z redukcją U(VI) do U(IV), a także, że spadek napięcia w układzie wynikający z oporu elektrolitu jest do pominięcia.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$M_{^{238}\text{U}} = 238,05; M_{^{235}\text{U}} = 235,04; M_{^{234}\text{U}} = 234,04;$$

$$M_{\text{Na}} = 22,99; M_{\text{O}} = 16,00; M_{\text{C}} = 12,01; M_{\text{H}} = 1,008$$

Stałe dysocjacji kwasowej dla $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ równają się: $\text{p}K_{a1} = 6,4$ $\text{p}K_{a2} = 10,3$;

stała gazowa: $8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; stała Avogadra: $6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomów} \cdot \text{mol}^{-1}$,

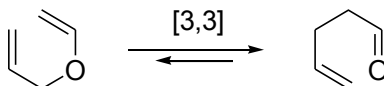
$$\text{stała Faradaya} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad p^\circ = 1 \text{ bar} (= 10^5 \text{ Pa}) \quad 1 \text{ Bq} = \frac{1 \text{ rozpad}}{1 \text{ sekunda}}$$

$$\begin{aligned} A_i(\text{aktywność izotopu "i"}) &= \lambda_i(\text{stała rozpadu prom. izotopu "i"}) \cdot N_i(\text{liczba jąder izotopu "i"}) \\ &= \frac{\ln 2}{T_{i(1/2)}} \cdot N_i(\text{liczba jąder izotopu "i"}) \end{aligned}$$

ZADANIE 4

Przegrupowania sigmatropowe

Przegrupowanie Claisena jest jedną z użytecznych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel w syntezie organicznej, wykorzystywaną w syntezie wielu złożonych związków naturalnych. Reakcja ta jest przykładem przegrupowania [3,3]-sigmatropowego i zachodzi z udziałem eterów allylowo-winylowych i ich różnorodnych pochodnych, zazwyczaj w podwyższonej temperaturze. Polega na rozerwaniu centralnego wiązania węgiel-tlen, z jednoczesnym utworzeniem nowego wiązania pomiędzy końcowymi atomami węgla oraz przesunięciem dwóch wiązań podwójnych:



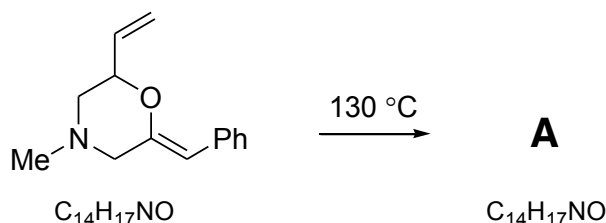
Ważnym zastosowaniem przegrupowania Claisena jest otrzymywanie związków zawierających duże (siedmio- czy ośmioczłonowe) pierścienie poprzez "powiększanie" łatwiej dostępnych, mniejszych pierścieni.

Uwaga: W odpowiedziach na wszystkie poniższe pytania należy pominąć stereochemię.

Polecenia:

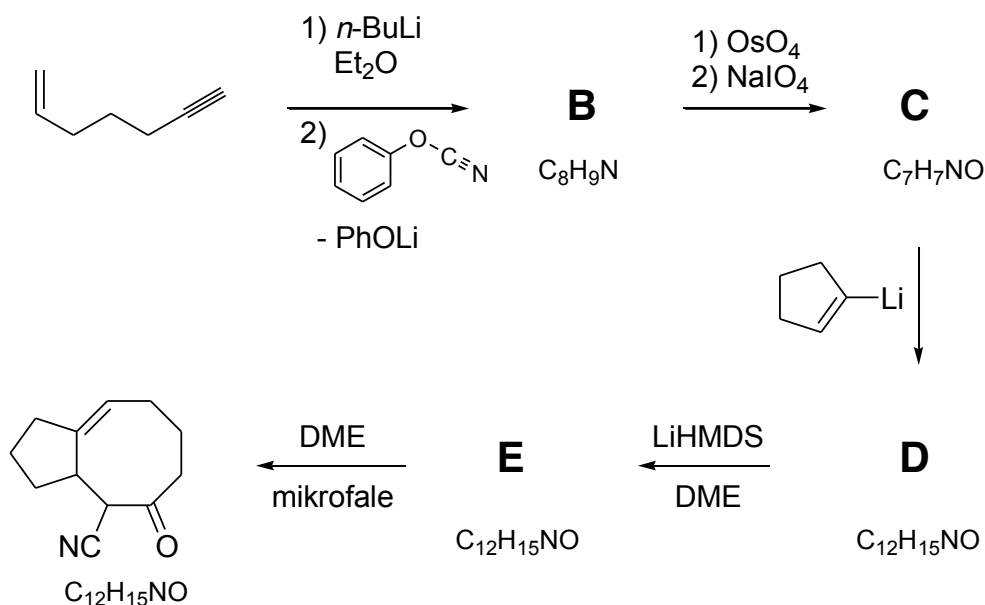
a. (2 m.) Zaproponuj wzór strukturalny produktu poniższej przemiany (związek **A**), zachodzącej w podwyższonej temperaturze.

(Podpowiedź: rozerwaniu ulega jedno z wiązań pierścienia sześcioczłonowego). Me = grupa metylowa, CH₃; Ph = grupa fenyłowa, C₆H₅.



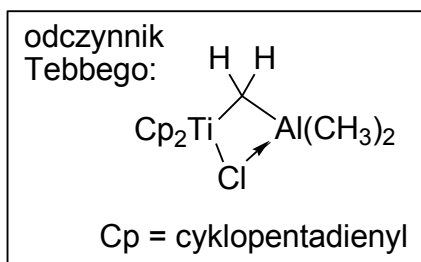
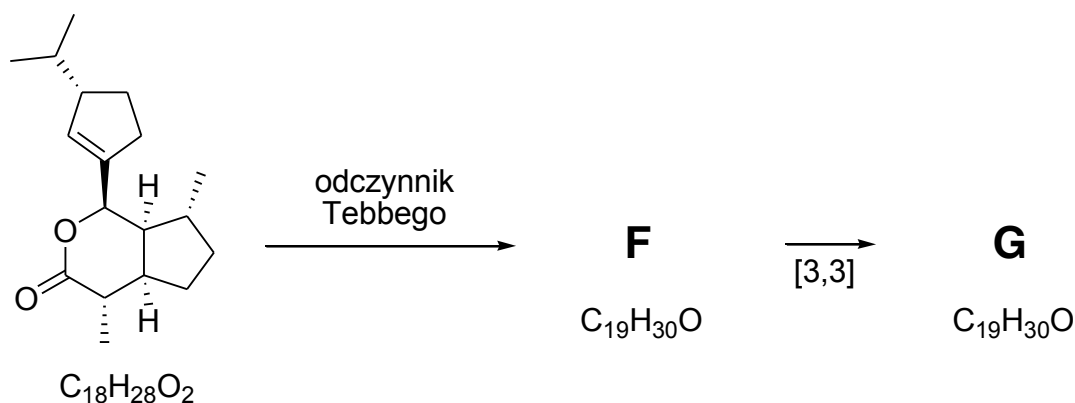
b. (4 m.) Poniżej przedstawiono ciąg reakcji ilustrujących zastosowanie przegrupowania Claisena w otrzymywaniu związków bicyklicznych. Czerotlenek osmu(VIII) (OsO₄) jest odczynnikiem przekształcającym niezubożone elektronowo alkeny w diole wicynalne, a nadjodan sodu (NaIO₄) powoduje oksydatywne rozszczepienie takich dioli. Reaktywność użytych związków litoorganicznych jest analogiczna do związków Grignarda.

Na podstawie podanych informacji narysuj struktury związków pośrednich **B**, **C**, **D** i **E** w przemianie przedstawionej poniżej.



LiHMDS , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ – bis(trimetylosililo)amidek litowy, silna zasada zdolna do ilościowego deprotonowania m.in. alkoholi. DME – 1,2-dimetoksyetan (rozpuszczalnik)

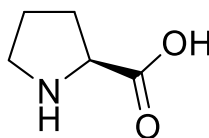
c. (4 m.) Poniżej przedstawiono najważniejsze etapy syntezy produktu naturalnego o nazwie *Epoxydictymene*. W celu otrzymywania kluczowego związku przejściowego, czyli cyklicznego eteru winylowego - substratu w przegrupowaniach [3,3]-sigmatropowych, wykorzystano lakton (cykliczny ester). Wiedząc, że tzw. odczynnik Tebbego ma zdolność przekształcania grupy karbonylowej estru w ugrupowanie metylenowe, analogicznie jak w reakcji Wittiga, zaproponuj strukturę związku **F** i produktu jego przegrupowania **G**, zawierającego 3 skondensowane pierścienie.



ZADANIE 5

Organokataliza

W 2021 roku Nagroda Nobla z dziedziny chemii została przyznana Benjaminowi Listowi oraz Davidowi MacMillanowi za „rozwój asymetrycznej organokatalizy”. Pod terminem „organokataliza” kryją się reakcje, które można skutecznie przeprowadzić używając niskocząsteczkowych związków organicznych, nie zawierających w swojej strukturze atomów metali. Znaczna część organokatalizatorów wywodzi swoją strukturę z naturalnych aminokwasów, w tym przede wszystkim z cząsteczki L-proliny (Rysunek 1), która również jest skutecznym katalizatorem niektórych reakcji.

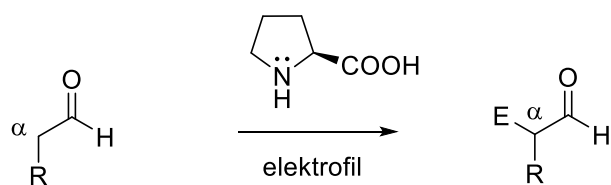


prolina

Rysunek 1

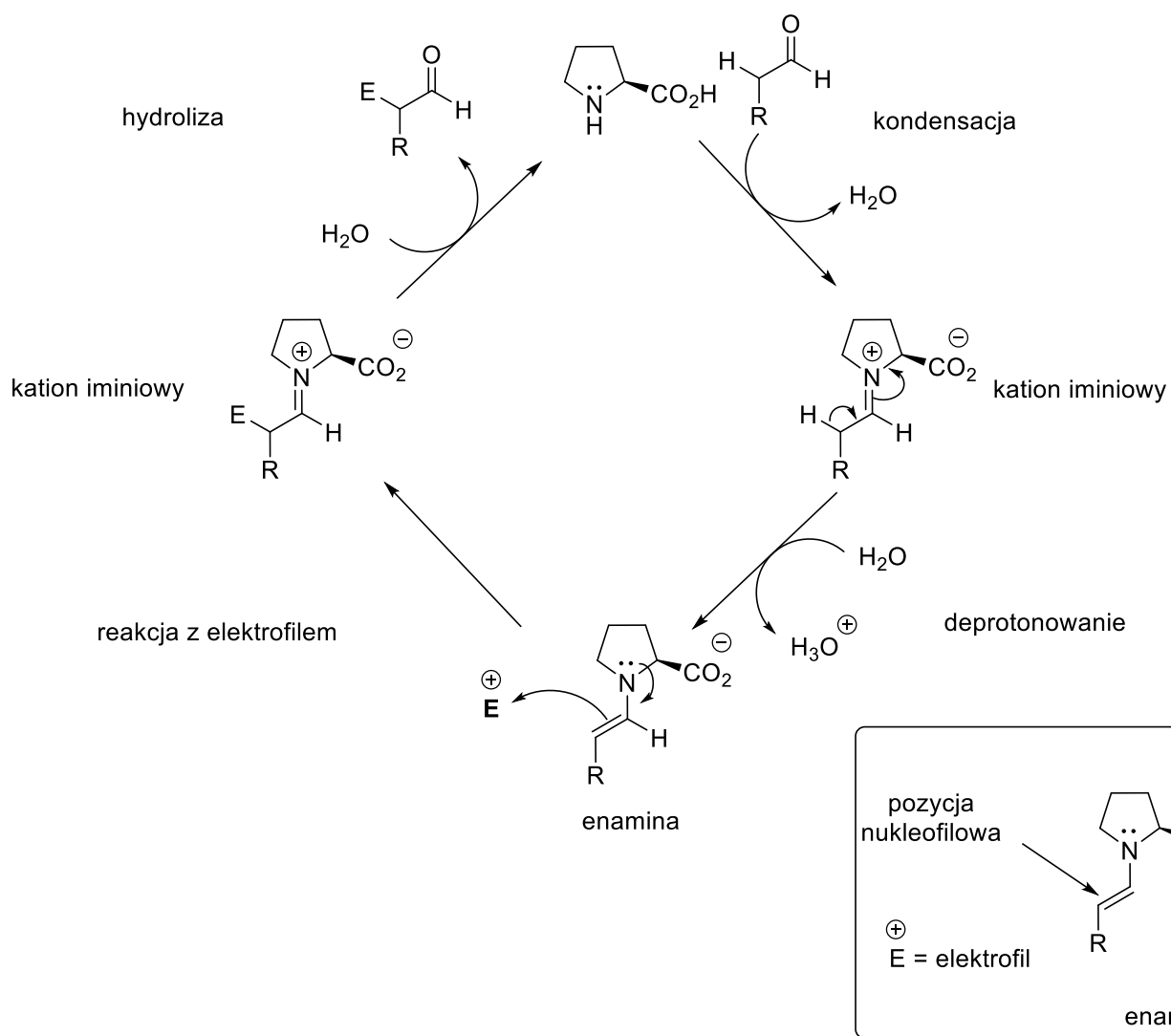
Jednym z głównych zastosowań reakcji katalizowanych proliną jest reakcja α funkcjonalizacji związków karbonylowych. Przebiega ona według jednego z podstawowych mechanizmów reakcji katalizowanych proliną i jej pochodnymi tzw. katalizy enaminowej, której bardzo uproszczony przebieg został przedstawiony na schemacie 1. Cykl katalityczny, zaprezentowany zgodnie z ruchem wskazówek zegara, zaczyna się od kondensacji cząsteczki katalizatora z substratem posiadającym grupę karbonylową oraz atom wodoru w pozycji α . Utworzony kation iminiowy ulega następnie deprotonowaniu, w wyniku czego powstaje nukleofilowa enamina, która reaguje z cząsteczką elektrofila. Z wytworzonego w tym etapie kationu iminiowego produktu, w wyniku hydrolizy, uwalniany jest produkt i odtwarzany katalizator.

reakcja α funkcjonalizacji



koniec cyklu katalitycznego

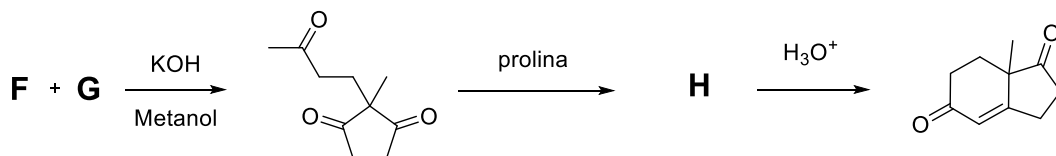
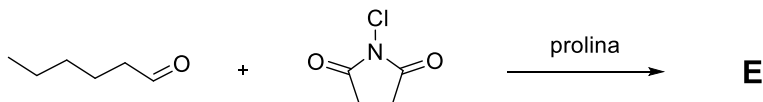
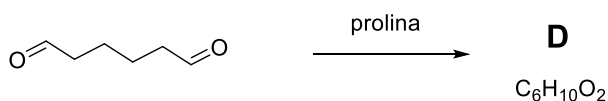
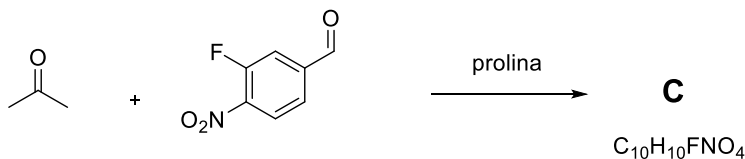
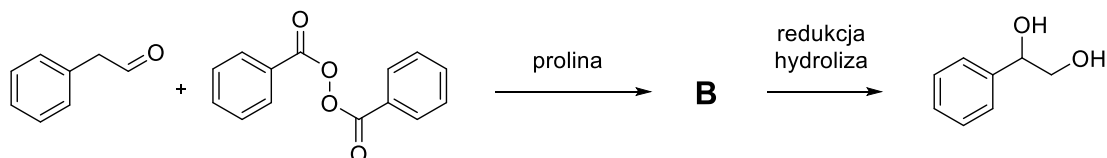
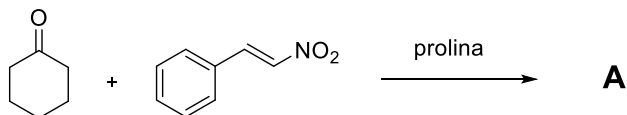
początek cyklu



Schemat 1

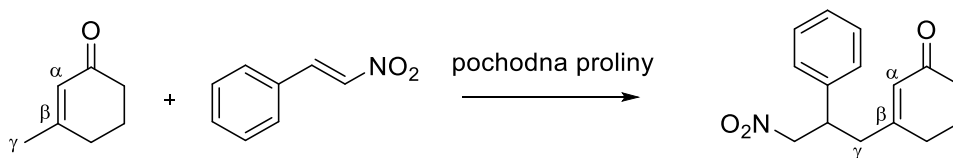
Polecenia:

a. (16 m.) Narysuj struktury związków **A–H**, pomijając ich stereochemię.



Uwaga: Związki **F** i **G** składają się wyłącznie z węgla, wodoru i tlenu. Związek **F** ma niższą masę cząsteczkową niż **G**.

b. (4 m.) W poniższej reakcji, typu addycji Michaela, katalizowanej pochodną proliny otrzymano związek sfunkcjonalizowany w pozycji γ względem grupy karbonylowej. Na podstawie rysunku, na którym przedstawiono schemat mechanizmu cyklu enaminowego, narysuj związek przejściowy obecny w mieszaninie reakcyjnej po etapie deprotonowania, prowadzący do funkcjonalizacji w pozycji γ .





ETAP II

28.01.2022

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. $\text{H}_4\text{DTPA-BMA}^+$, $\text{H}_3\text{DTPA-BMA}$, $\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-$, HDTPA-BMA^{2-} , DTPA-BMA^{3-}

Zgodnie z rysunkiem, w kompleksie występuje forma ostatnia, czyli DTPA-BMA^{3-} .

b. Stopień dysocjacji α jest ułamkiem molowym całkowicie zdysocjowanej części elektrolitu (w tym przypadku termin ułamek dotyczy tylko elektrolitu, a nie całego roztworu). Ułamek molowy jest liczbą bezwymiarową, przyjmującą wartości od 0 do 1.

Dla słabego kwasu można wyprowadzić wzór na ułamek molowy dowolnej jego formy zależny od stężenia jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ oraz stałych dysocjacji K_a odpowiednich słabych kwasów. Dla kwasu DTPA-BMA wychodząc z definicji ułamka molowego np. formy całkowicie zdysocjowanej DTPA-BMA^{3-} :

$$\alpha_5 = \frac{[\text{DTPA-BMA}^{3-}]}{c}$$

$$= \frac{[\text{DTPA-BMA}^{3-}]}{[\text{DTPA-BMA}^{3-}] + [\text{HDTPA-BMA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-] + [\text{H}_3\text{DTPA-BMA}] + [\text{H}_4\text{DTPA-BMA}^+]}$$

gdzie c to stężenie wszystkich form tego związku. Zgodnie z definicją stałych dysocjacji słabych kwasów:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{DTPA-BMA}]}{[\text{H}_4\text{DTPA-BMA}^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-]}{[\text{H}_3\text{DTPA-BMA}]}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HDTPA-BMA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{DTPA-BMA}^-]}$$

$$K_{a4} = \frac{[\text{H}^+][\text{DTPA-BMA}^{3-}]}{[\text{HDTPA-BMA}^{2-}]}$$

możemy za wyrażenia na stężenia wszystkich form tego kwasu podstawić odpowiednio przekształcone wzory, otrzymujemy:

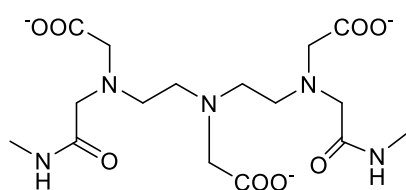
$$\alpha_5 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3K_{a1} + [\text{H}^+]^2K_{a1}K_{a2} + [\text{H}^+]K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić wzory na ułamki molowe wszystkich pozostałych form tego słabego kwasu.

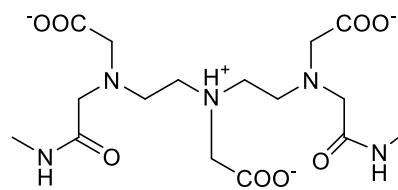
Dla pH=7,4 ułamki molowe poszczególnych form będą równe:

$$\begin{aligned}\alpha_5 &= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_{a1} + [H^+]^2K_{a1}K_{a2} + [H^+]K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \\ &= \frac{10^{-1,91} \cdot 10^{-3,47} \cdot 10^{-4,40} \cdot 10^{-9,00}}{(10^{-7,40})^4 + (10^{-7,40})^3 \cdot 10^{-1,91} + (10^{-7,40})^2 \cdot 10^{-1,91} \cdot 10^{-3,47} + \dots} \\ &= \frac{10^{-18,78}}{10^{-29,6} + 10^{-24,11} + 10^{-20,18} + 10^{-17,18} + 10^{-18,78}} = \mathbf{0,0245} \\ \alpha_4 &= \frac{[H^+]K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^4 + [H^+]^3K_{a1} + [H^+]^2K_{a1}K_{a2} + [H^+]K_{a1}K_{a2}K_{a3} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} = \mathbf{0,9745} \\ \alpha_3 &= 0,001 \cong 0 \\ \alpha_2 &\cong 0 \\ \alpha_1 &\cong 0\end{aligned}$$

Zgodnie z obliczeniami, dla pH=7,4, **ponad 97% ligandu (ułamek molowy 0,9745) będzie w postaci HDTPA-BMA²⁻, a ponad 2% (ułamek molowy 0,0245) w postaci DTPA-BMA³⁻.**



DTPA-BMA³⁻



HDTPA-BMA²⁻

- c.** Stężenie związku aktywnego (kompleksu) w preparacie to 287 mg/ml, czyli w jednej dawce jest $287 \cdot 20 = 5740 \text{ mg} = 5,74 \text{ g}$.

Liczba moli tego związku wynosi $5,74 \text{ g} / 573,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01 \text{ mola}$, a zatem jego stężenie całkowite we krwi to $0,01 \text{ mol} / 5 \text{ dm}^3 = \mathbf{0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$.

Stężenie wolnych jonów Gd^{3+} możemy obliczyć ze wzoru na stałą trwałości kompleksu:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \\ \beta_1 &= \frac{[\text{Gd-DTPA-BMA}]}{[\text{Gd}^{3+}][\text{DTPA-BMA}^{3-}]}\end{aligned}$$

Z wyrażenia na stałą trwałości kompleksu obliczamy stężenie jonów Gd^{3+} , które przyjmujemy za równe stężeniu jonów DTPA-BMA^{3-} . Ponieważ dysocjacja trwałego kompleksu zachodzi w niewielkim stopniu, możemy przyjąć, że $[\text{Gd-DTPA-BMA}] = \text{całkowitemu stężeniu kompleksu}$. Po dysocjacji kompleksu $\text{Gd}^{3+}\text{-DTPA-BMA}^{3-}$ we krwi, zgodnie z obliczeniami w punkcie **b.**) tylko 2,45% tego ligandu będzie w postaci jonów DTPA-BMA^{3-} .

Stąd jeśli przyjmiemy jako x stężenie jonów Gd^{3+} , to stężenie jonów DTPA-BMA^{3-} będzie równe 2,45% z x :

$$\beta_1 = \frac{0,002}{x \cdot x \cdot 0,0245} = 10^{16,9}$$

$$x^2 = \frac{0,002}{0,0245 \cdot 10^{16,9}} = 1,02 \cdot 10^{-18}$$

$$x = 1,01^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

d. Analogicznie do punktu *b.*) obliczmy ułamek molowy formy PO_4^{3-} dla $\text{pH}=7,4$:

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2K_{a1} + [\text{H}^+]K_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 7,31 \cdot 10^{-6}$$

Stężenie jonów PO_4^{3-} we krwi wynosi: $7,31 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 7,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Stężenie wolnych jonów Gd^{3+} to $1,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wzór na iloczyn rozpuszczalności soli to $K_{\text{SO}} = [\text{Gd}^{3+}][\text{PO}_4^{3-}]$, a strącanie osadu zachodzi wtedy, gdy iloczyn stężeń jonów przekracza wartość iloczynu rozpuszczalności. Oznacza to, że wartość iloczynu rozpuszczalności GdPO_4 wynosi co najwyżej $7,31 \cdot 10^{-9} \cdot 1,01 \cdot 10^{-9} = 7,38 \cdot 10^{-18}$, czyli można oszacować, że $\text{p}K_{\text{SO}}$ jest równe co najmniej 17,1.

W rzeczywistości $\text{p}K_{\text{SO}}$ dla GdPO_4 jest równe ok. 25,4.

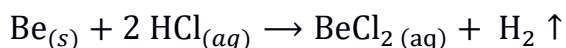
e. Konfiguracja elektronowa atomu **Gd** to $[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$, natomiast jonu Gd^{3+} to $[\text{Xe}]4f^7$. Siedem niesparowanych elektronów na orbitalu 4f powoduje, że kompleksy Gd^{3+} mają zwykle bardzo wysokie momenty magnetyczne, czyli są bardzo dobrze „widoczne” w badaniach wykonywanych za pomocą rezonansu magnetycznego.

Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawne wypisanie wszystkich form w poprawnej kolejności. Za wskazania właściwej formy wiążącej Gd^{3+} .	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne obliczenia. Za wskazanie właściwych form. Za poprawne narysowanie form.	4 – 2 – 0 m. 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m
<i>c.</i> Za poprawne obliczenia.	4 – 2 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne obliczenia.	4 – 2 – 0 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnych konfiguracji. Za poprawne wytłumaczenie.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
RAZEM	20 m.

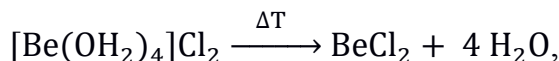
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Metaliczny beryl roztwarza się w rozcieńczonym kwasie solnym z wydzielaniem wodoru, zgodnie z równaniem:



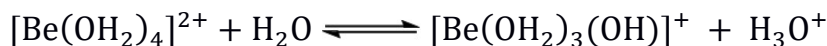
W reakcji $n_{\text{Be}} = \frac{m_{\text{Be}}}{M_{\text{Be}}} = \frac{0,492 \text{ g}}{9,01 \text{ g/mol}} = 0,0546$ moli berylu powstaje równoważna ilość wodoru, który w warunkach normalnych zajmuje objętość $V_{\text{H}_2} = V_m \cdot n_{\text{H}_2} = 22,41 \cdot 10^3 \cdot 0,0546 = 1224 \text{ cm}^3$, co jest zgodne z treścią zadania.

W roztworze wodnym kationy berylu występują w postaci akwajonów o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, zatem sól **A** będzie miała stechiometrię $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$. Związek **A** ulega dehydratacji w podwyższonej temperaturze, zgodnie z równaniem:

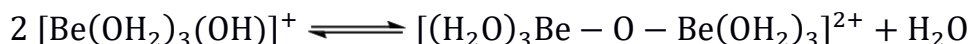


czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący $\Delta m_{\%} = \frac{4 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2}} \cdot 100\% = 47\%$, zatem związek **B** ma wzór BeCl_2 .

- b.** W roztworze wodnym zawierającym jony $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ ustala się szereg równowag. Pierwszy etap opisuje równanie:

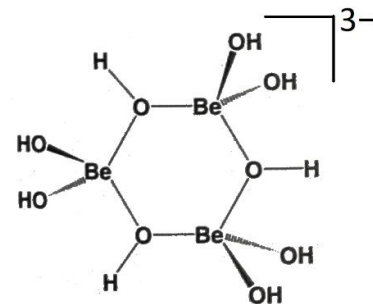


Kolejne etapy prowadzą do tworzenia bardziej złożonych jonów, w których między kationami występują mostkowe aniony wodorotlenowe lub/i ligandy tlenowe, co można przedstawić za pomocą reakcji:

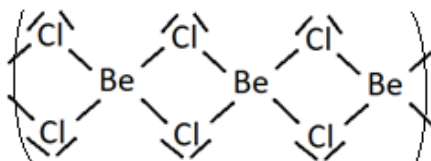


- c.** Akwajon $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ w powyższych reakcjach hydrolizy jest donorem kationu wodorowego, zatem jest kwasem (*ac*) w myśl m.in. definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry'ego.

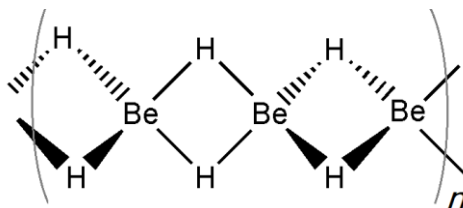
- d.** W rozcieńczonych roztworach wodnych soli berylu(II), jednym z trwałych produktów hydrolizy jest jon o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$. W anionie tym każdy atom berylu(II) ma otoczenie tetraedryczne o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_4]$ i posiada dwa ligandy wodorotlenowe wspólne z dwoma innymi jednostkami $[\text{Be}(\text{OH})_4]$ tworząc pierścień o stechiometrii $[\text{Be}(\text{OH})_3]_3^{3-}$.



- e. W BeCl_2 orbitalom elektronowym w atomach berylu należy przypisać hybrydyzację sp^3 i każdy tetraedr połączony jest krawędzią z innym, tworząc nieskończenie długi łańcuch, który ma następującą budowę elektronową:



- f. Związkiem **C** jest wodorek berylu o wzorze BeH_2 . W fazie stałej zbudowany jest on z polimerycznych łańcuchów, w których atomy berylu (o hybrydyzacji sp^3) otoczone są czterema ligandami wodorkowymi, które ze względu na deficyt elektronowy, tworzą wiązanie trójcentryczne dwuelektronowe ($3c - 2e$).



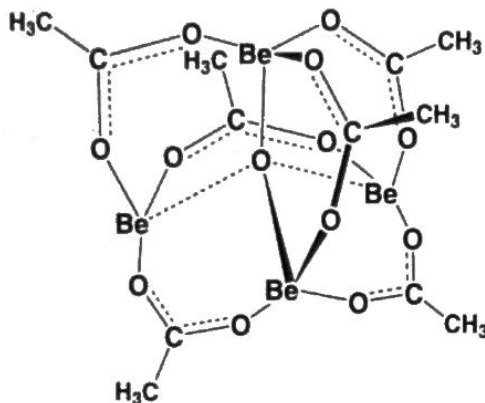
- h. Na podstawie składu elementarnego związku **D** możemy wyznaczyć stosunek berylu do tlenu w cząsteczce tego związku:

$$n_{\text{Be}}:n_{\text{O}} = \frac{8,87}{9,01} : \frac{51,19}{16,00} = 0,9845:3,199 \approx 4:13$$

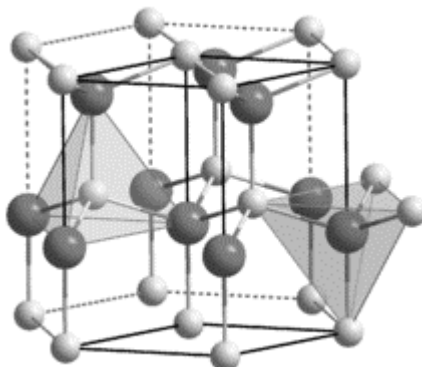
W cząsteczce związku, jeden ligand tlenkowy (o hybrydyzacji sp^3) otoczony jest czterema atomami berylu(II), zatem pozostałe 12 atomów tlenu pochodzi od sześciu anionów octanowych CH_3COO^- . Związek **D** ma wzór $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$.



- j. Cząsteczce związku **D** można przypisać następującą budowę przestrzenną:



- k. α -BeO posiada strukturę wurcytu, w której krystalizują związki o znaczącym udziale wiązania kowalencyjnego. W strukturze tej, zarówno atom berylu, jak i atom tlenu wykazują koordynację czworościenną. Pozostałe tlenki berylowców mają strukturę NaCl, charakterystyczną dla związków o budowie jonowej.



Punktacja:

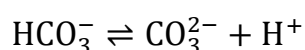
<i>a.</i> Za podanie sumarycznych wzorów związków A i B . Za poprawne obliczenia.	2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne napisanie równania w formie jonowej reakcji hydrolizy soli B .	2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za podanie poprawnego wyjaśnienia typu reagenta. Za uzasadnienie odpowiedzi.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za podanie poprawnej budowy jonu $[\text{Be}(\text{OH})_3]^-$.	2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne narysowanie wzoru elektronowego Lewisa fragmentu polimerycznego związku B .	2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawne omówienie wiązań występujących w związku C .	2 – 1 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawnie napisane równanie reakcji związku C z wodą.	1 – 0 m.
<i>h.</i> Za podanie poprawnego sumarycznego wzoru związku D . Za uzasadnienie wzoru tego związku.	1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>i.</i> Za poprawnie napisane równanie reakcji otrzymywania związku D .	2 – 1 – 0 m.
<i>j.</i> Za podanie poprawnej budowy przestrzennej cząsteczki związku D .	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>k.</i> Za podanie poprawnej struktury α -BeO Za uzasadnienie odpowiedzi.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
RAZEM	24 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.* Stężenie wprowadzonej do roztworu soli (węglanu sodu) jest równe:

$$c_{\text{mol}} = \frac{m_{\text{soli}}}{M_{\text{soli}} \cdot V} = \frac{6,465 \text{ g}}{105,99 \text{ g/mol} \cdot 0,05 \text{ dm}^3} = 1,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ze względu na dużą różnicę wartości K_{a1} i K_{a2} (oraz uwzględniając pH roztworu), zasadne jest rozważanie tylko jednej równowagi opisywanej równaniem (oczywiście można zapisać równanie i wyrażenie na K_{b1}):



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a2} = \frac{(c_{\text{mol}} - [\text{HCO}_3^-])[\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Otrzymujemy: $[\text{HCO}_3^-] = 0,195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

b. Całkowita aktywność uranu równa się: $A_U = A_{U-238} + A_{U-235} + A_{U-234}$

$$A_U = \lambda_{U-238} \cdot N_{U-238} + \lambda_{U-235} \cdot N_{U-235} + \lambda_{U-234} \cdot N_{U-234}$$

$$A_U = \lambda_{U-238} \cdot \frac{m_{U-238}}{M_{U-238}} \cdot N_A + \lambda_{U-235} \cdot \frac{m_{U-235}}{M_{U-235}} \cdot N_A + \lambda_{U-234} \cdot \frac{m_{U-234}}{M_{U-234}} \cdot N_A$$

$$A_U = \ln 2 \cdot \left(\frac{\frac{m_{U-238}}{M_{U-238}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-238)}} + \frac{\frac{m_{U-235}}{M_{U-235}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-235)}} + \frac{\frac{m_{U-234}}{M_{U-234}} \cdot N_A}{T_{1/2(U-234)}} \right)$$

$$m_U = m_{U-238} + m_{U-235} + m_{U-234} = \frac{m_U}{100\%} \cdot (w_{\%(U-238)} + w_{\%(U-235)} + w_{\%(U-234)})$$

.....

$$A_U = \frac{m_U \cdot N_A \cdot \ln 2}{100\%} \cdot \left(\frac{w_{\%(U-238)}}{T_{1/2(U-238)} \cdot M_{U-238}} + \frac{w_{\%(U-235)}}{T_{1/2(U-235)} \cdot M_{U-235}} + \frac{w_{\%(U-234)}}{T_{1/2(U-234)} \cdot M_{U-234}} \right)$$

$$m_U = \frac{A_U \cdot 100\%}{N_A \cdot \ln 2} \cdot \left(\frac{w_{\%(U-238)}}{T_{1/2(U-238)} \cdot M_{U-238}} + \frac{w_{\%(U-235)}}{T_{1/2(U-235)} \cdot M_{U-235}} + \frac{w_{\%(U-234)}}{T_{1/2(U-234)} \cdot M_{U-234}} \right)^{-1}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\begin{aligned} m_U &= \frac{30,6 \cdot 100\%}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}} \cdot \ln 2} \\ &\cdot \left(\frac{99,2742\%}{4,468 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 238,05 \text{ g/mol}} \right. \\ &+ \frac{0,7204\%}{7,04 \cdot 10^8 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 235,04 \text{ g/mol}} \\ &\left. + \frac{0,0054\%}{2,45 \cdot 10^5 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 234,04 \text{ g/mol}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

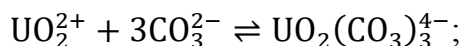
$$m_U = 7,33 \cdot 10^{-21} \cdot (2,96 \cdot 10^{-18} + 0,14 \cdot 10^{-18} + 2,98 \cdot 10^{-18})^{-1} = 1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\begin{aligned} M_U &= 238,05 \text{ g/mol} \cdot 0,992742 + 235,04 \text{ g/mol} \cdot 0,007204 + 234,04 \text{ g/mol} \cdot 0,000054 \\ &= 238,03 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Stężenie molowe jonów uranu(VI) (równe stężeniu uranu) w roztworze wynosi:

$$c_{\text{mol U(VI)}} = \frac{1,206 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{238,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,05 \text{ dm}^3} = 1,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. W warunkach zadania:



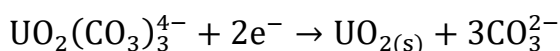
$$\beta_3 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3}$$

Ze względu na fakt, że stężenie jonów U(IV) jest dużo mniejsze od stężenia jonów węglanowych, można przyjąć, że: $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$7,45 \cdot 10^{21} = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{UO}_2^{2+}]}$$

$[\text{UO}_2^{2+}]$ jest pomijalnie małe, $\cong 0$. Dominującą formą U(VI) w roztworze są jony $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. W rzeczywistości rozważany układ jest zdecydowanie bardziej skomplikowany. Obok analizowanego kompleksu, powstaje szereg innych kompleksów węglanowych, hydroksylowych.

d. Równanie obrazujące proces osadzania tlenku uranu(IV) na elektrodzie:



$$e. E = E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

W celu obliczenia $E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^{\ominus}$ korzystamy z danych zawartych w treści zadania:

$$E = E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \text{ oraz } [\text{UO}_2^{2+}] = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{\beta_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3}$$

$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln([\text{UO}_2^{2+}]) \\ &= \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{\beta_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3} \right) = \\ &= \left[E_{\text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right) \end{aligned}$$

$$E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ = \left[E_{\text{U}^{4+},\text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right]$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\begin{aligned} E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ &= \left[0,267 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot (\ln(10^{1,5}) + \ln(10^{-21,84})) \right] \\ &= 0,267 \text{ V} - 0,602 \text{ V} = -0,335 \text{ V} \end{aligned}$$

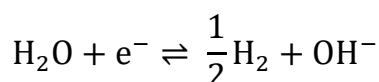
Podpunkt ten można rozwiązać rozważając zmianę entalpii swobodnej wybranych procesów:

Równanie	Wyrażenia na zmianę entalpii swobodnej procesów z danymi wartościami $\beta_3, K, E_{\text{U}^{4+},\text{UO}_2^{2+}}^\circ$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	$\Delta G_1 = RT \ln \beta_3$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_2 = -nFE_{\text{U}^{4+},\text{UO}_2^{2+}}^\circ$
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+$	$\Delta G_3 = RT \ln K$
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{s}) + 3\text{CO}_3^{2-}$	$\Delta G_4 = -nFE_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq}) \text{UO}_2}^\circ = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$

Ostatecznie dochodzimy to takiego samego rozwiązania:

$$E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\circ = \left[E_{\text{U}^{4+},\text{UO}_2^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{K} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{\beta_3} \right) \right]$$

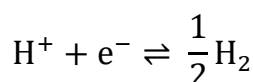
f. $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w; p = p^\circ = 1 \text{ bar}$



$$E = E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(c_{\text{OH}^-(\text{aq})} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}})} = E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(K_w \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}})}$$

$$E = \left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(\sqrt{p_{\text{H}_2}})}$$

Wyprowadzone powyżej równanie Nernsta można opisać równaniem:



dla którego: $E = E_{\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+(\text{aq})}}{(\sqrt{p_{\text{H}_2}})}$

$E_{\text{H}^+(\text{aq})|\text{H}_2}^\circ \stackrel{\text{def}}{=} 0,000 \text{ V}$. W warunkach zadania pH= 11,02:

$$E_{\text{półogniwa}} = \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+(\text{aq})} = 0,0592 \log c_{\text{H}^+(\text{aq})} = -0,0592 \text{pH} = -0,652 \text{ V}$$

$$\left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] = 0,000 \text{ V}$$

$$E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus = 0,000 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1}{(10^{-14})} = -0,828 \text{ V}$$

Podpunkt ten można także rozwiązać rozważając zmianę entalpii swobodnych procesów:

Równanie	Wyrażenia na zmianę entalpii swobodnej procesów z danymi wartościami $E_{\text{H}^+(\text{aq}) \text{H}_2}^\ominus, K_w$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\Delta G_1 = -RT \ln K_w$
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\Delta G_2 = -nFE_{\text{H}^+(\text{aq}) \text{H}_2}^\ominus$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$	$\Delta G_3 = -nFE_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \text{H}_2}^\ominus = \Delta G_1 + \Delta G_2$

Ostatecznie dochodzimy to takiego samego rozwiązania:

$$\left[E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(K_w)} \right] = 0,000 \text{ V}$$

g. Potencjał elektrody ma być wyższy o 145 mV od $-0,652 \text{ V}$, czyli $-0,507 \text{ V}$.

Przy takim potencjale stężenie jonów U(VI) będzie równe:

$$E = E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq})|\text{UO}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$-0,507 \text{ V} = -0,335 \text{ V} + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \left(\frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)$$

$$-13,389 = \ln \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{([\text{CO}_3^{2-}])^3}$$

Przyjmując, że $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ otrzymujemy:

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] = 1,650 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - \frac{30,6 \text{ Bq}}{0,050 \text{ dm}^3}$$

$$1,650 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x$$

$$x \cong 10,0 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} \text{ (całkowita aktywność uranu w roztworze po elektrolizie)}$$

Aktywność ^{238}U jest równa ok. 48,7% aktywności całkowitej:

$$A_{238\text{U}} = \frac{m_{\text{U}} \cdot N_{\text{A}} \cdot \ln 2}{100\%} \cdot \left(\frac{w_{\%}(\text{U}-238)}{T_{\frac{1}{2}}(\text{U}-238) \cdot M_{\text{U}-238}} \right)$$

$$= \frac{1,206 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}} \cdot \ln 2}{100\% \cdot 99,2742\%}$$

$$\cdot \frac{4,468 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 238,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1} = 14,9 \text{ Bq}$$

$$\frac{14,9 \text{ Bq}}{30,6 \text{ Bq}} = 0,487$$

$$A_{238\text{U}} = 0,487 \cdot 10,0 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} \cong 4,9 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3} > 3 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3}$$

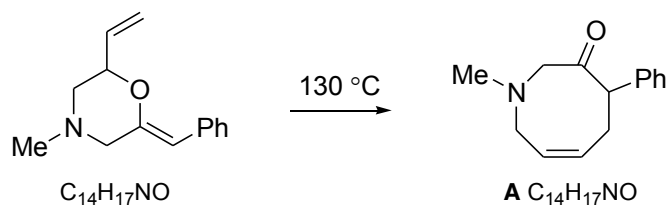
Nie, przy takim potencjale elektrody nie uda się osiągnąć określonego limitu.

Punktacja:

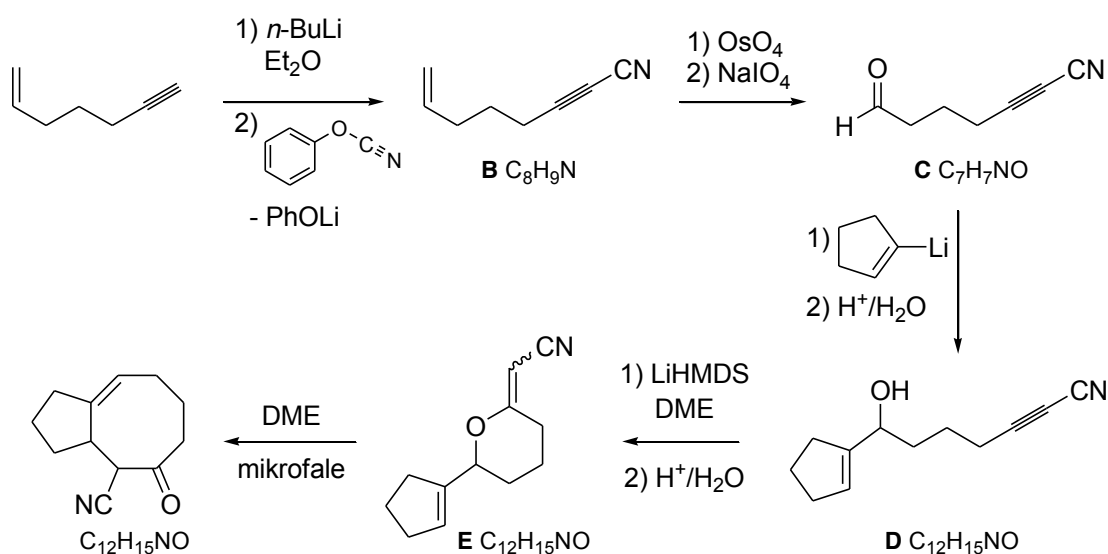
<i>a.</i> Za poprawne obliczenie stężenia jonów węglanowych w roztworze, w przestrzeni anodowej przed rozpoczęciem procesu elektrolizy.	2 – 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawne obliczenie całkowitego stężenia jonów U(VI) znajdujących się w roztworze.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne określenie dominującej jonowej formy U(VI) wraz z uzasadnieniem.	2 – 1 – 0 m.
<i>d.</i> Za poprawne zapisanie równania reakcji obrazującego proces otrzymania tlenku uranu(IV) z jonowej formy U(VI).	1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawne obliczenie wartości $E_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{aq}) \text{UO}_2}^\circ$.	5 – 4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawne obliczenie potencjału półogniwa o podanym schemacie oraz wartości $E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} \text{H}_2}^\circ$.	4 – 3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne obliczenie aktywności roztworu (uranu-238) po elektrolizie i poprawną odpowiedź na zadane pytanie.	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	19 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

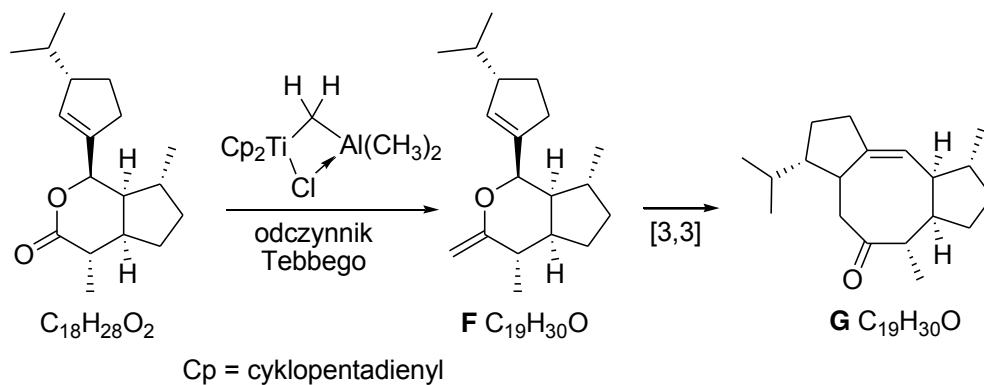
a.



b.



c.

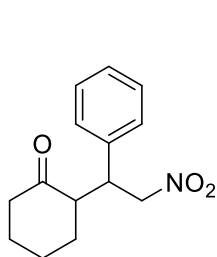


Punktacja:

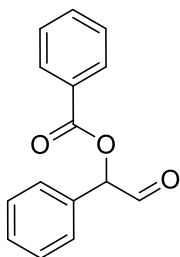
a. Za podanie poprawnego wzoru strukturalnego związku A.	2 m.
b. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków B, C, D i E.	4 × 1 m.
c. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku F.	1 m.
Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku G.	3 m.
Za poprawne narysowanie szkieletu węglowego związku G, ale z niepoprawnie rozmieszczonymi wiązaniami podwójnymi i/lub atomem tlenu. 1m	
RAZEM	10 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

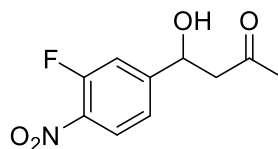
a.



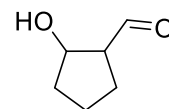
A



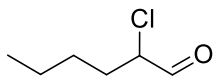
B



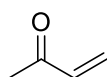
C



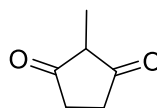
D



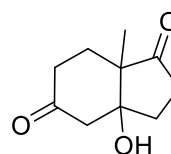
E



F

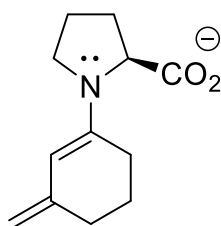


G



H

b.



Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A – H .	8 × 2 m.
b. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku przejściowego.	4 m.
RAZEM	20 m.