

---

# ETAP II

## 16.01.2026

### Zadania teoretyczne

---

**CZAS ROZWIĄZYWANIA: 12:00 – 17:00**

Za poprawne wykonanie poleceń przyznawane są „marki”. Za każde zadanie sumarycznie można uzyskać odpowiednią liczbę „marek”, które następnie przeliczane są na punkty.

**PUNKTACJA KOŃCOWA: KAŻDE ZADANIE PO 20 PKT (SUMA 100 PKT)**

#### ZADANIE 1

##### *Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w wodzie i równowagi kwasowo-zasadowe*

Rozpuszczanie w wodzie dwutlenku węgla znajdującego się w atmosferze to proces występujący powszechnie w środowisku naturalnym. Od wielu lat emisja CO<sub>2</sub> wzrasta co powoduje również wzrost jego stężenia w wodach naturalnych i wpływ na ich właściwości kwasowo-zasadowe. Ilość rozpuszczonego gazu jest wprost proporcjonalna do jego ciśnienia cząstkowego nad cieczą w stałej temperaturze.

Równania chemiczne i wartości stałych równowagi ( $T = 298 \text{ K}$ ) reakcji mogących zachodzić w środowisku przedstawiono poniżej:

$\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$	$K_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$K_{\text{a1}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$K_{\text{a2}} = 4,7 \cdot 10^{-11}$
$\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$K_{\text{so}} = 4,5 \cdot 10^{-9}$
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$K_{\text{w}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$

## Polecenia:

**a.** (3 m.) Napisz wyrażenia na bezwymiarowe stałe równowagi powyższych reakcji, przyjmując, że powstają rozcieńczone roztwory wszystkich składników. Pamiętaj, że aby uzyskać stałe bezwymiarowe należy korzystać z wartości w stanie standardowym.

**b.** (1 m.) Oblicz stężenie molowe rozpuszczonego  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  w „czystej wodzie” pozostającej w równowadze z powietrzem o całkowitym ciśnieniu  $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  i temperaturze  $T = 25^\circ\text{C}$ , zawierającym  $0,036\%_{(\text{mol.})}$   $\text{CO}_2$ .

Jeżeli nie umiałeś wykonać obliczeń w poleceniu **b.** przyjmij wartość stężenia:

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

**c.** (9 m.) Zapisz wyrażenie opisujące całkowite stężenie dwutlenku węgla ( $S_{\text{CO}_2}$ ) w wodzie. Oblicz  $S_{\text{CO}_2}$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Wyjaśnij jakie uproszczenia można zastosować.

**d.** (4 m.) Oblicz pH wody z rozpuszczonym dwutlenkiem węgla. Wyjaśnij jakie uproszczenia w takich obliczeniach można zastosować.

**e.** (7 m.) Rozpuszczalność  $S_{\text{CO}_2}$  dwutlenku węgla zależy także od obecności innych rozpuszczonych w niej składników. Podaj równania reakcji zachodzących z udziałem  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  w obecności rozpuszczonego NaOH oraz równanie reakcji sumarycznej. Oblicz  $S_{\text{CO}_2}$  dwutlenku węgla z powietrza w roztworze NaOH o stężeniu  $c_{\text{NaOH}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

W środowisku naturalnym, woda i zawarte w niej związki, głównie dwutlenek węgla, reagują ze składnikami skał wapiennych powodując ich częściowe rozpuszczanie, co jest jedną z przyczyn tzw. „twardości” wody.

**f.** (4 m.) Napisz równanie tej reakcji w formie jonowej skróconej. Przyjmując, że woda jest nasycona węglanem wapnia, wyprowadź wyrażenie na stałą równowagi tej reakcji i oblicz jej wartość w  $T=25^\circ\text{C}$  i  $P=1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Jeżeli nie umiałeś wykonać tego polecenia, do dalszych obliczeń przyjmij wartość  $K = 5,0 \cdot 10^{-5}$ .

**g.** (2 m.) Oblicz stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w wodzie nasyconej  $\text{CaCO}_3$  pozostającej w równowadze z  $\text{CO}_2$  zawartym w powietrzu i warunkach podanych w poleceniu **f.**

**h.** (2 m.) W pewnym podziemnym jeziorze krasowym woda nasycona  $\text{CaCO}_3$  zawiera więcej dwutlenku węgla niż woda w kontakcie z otwartą atmosferą. Stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  wynosi wtedy aż  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Zakładając, że jezioro i powietrze nad nim stanowią układ zamknięty, oblicz ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  (Pa) w powietrzu, które pozostaje w równowadze z wodą o takiej zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Uwaga:** We wszystkich punktach podaj obliczenia.  $p^0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

## ZADANIE 2

### **Kompleksowe związki kobaltu**

Związek **A** – uwodniony azotan(V) kobaltu – poddano analizie termogravimetrycznej w atmosferze azotu i stwierdzono kilka mniejszych ubytków masy w zakresie temperatur 40÷120 °C, które sumarycznie wyniosły około 37%<sub>mas.</sub> oraz jeden większy w temperaturze powyżej 340 °C. Całkowity ubytek masy próbki wyniósł 72,4%<sub>mas.</sub> W stałych produktach reakcji zidentyfikowano jedynie tlenek kobaltu (związek **B**) o strukturze spinelu, a wśród gazowych produktów – wodę, ditlenek azotu oraz pentatlenek diazotu.

Próbkę związku **A** o masie 8,73 g rozpuszczono w niewielkiej ilości wody i zmieszano z nasyconym roztworem azotanu(III) sodu. Następnie roztwór zakwaszono kwasem octowym, ogrzano, po czym przez roztwór przepuszczano przez dłuższy czas powietrze. Po ostudzeniu do roztworu dodano metanol, wytrącony żółty osad odsączono, przemyto alkoholem i wysuszono. Otrzymano 8,60 g bezwodnej soli sodowej kobaltu – związek **C**, a wydajność procesu wyniosła 71%. Anion soli **C** jest kompleksem homoleptycznym, co oznacza, że wszystkie ligandy są identyczne. Stwierdzono także, że wodny roztwór soli **C** wykazuje pozytywny wynik reakcji obrączkowej, która polega na utworzeniu charakterystycznego, brązowego pierścienia na granicy faz pomiędzy warstwą kwasu siarkowego(VI) a analizowanym roztworem po dodaniu do niego siarczanu(VI) żelaza(II). Brązowe zabarwienie świadczy o powstaniu kompleksu nitrozyłowego  $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ .

Do roztworu zawierającego 14,33 g związku **A** rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody dodano roztwór zawierający 0,200 mol węglanu diamonu i roztwór stężonego amoniaku. Powstała mieszanina przyjęła barwę różowo-fioletową. Następnie do roztworu powoli dodawano 30% nadtlenek wodoru, utrzymując temperaturę mieszaniny na poziomie 80–85°C. W czasie reakcji barwa roztworu zmieniała się z różowej na ciemnoczerwoną. Po zatężeniu roztworu i ochłodzeniu do 5°C pojawił się czerwony, krystaliczny osad półwodnego związku **D**. Osad oddzielono, przemyto mieszaniną wody z etanolem, a następnie wysuszono do stałej masy. Związek **D** zawiera heteroleptyczny jon kompleksowy kobaltu. Na podstawie analizy elementarnej ustalono, że zawartość kobaltu w tym związku wynosi 22,8%<sub>mas.</sub>

Po dodaniu do wodnego roztworu związku **D** stężonego kwasu solnego zaobserwowano wydzielanie się bezwonnego gazu. Po zakończeniu wydzielania się gazu i lekkim ogrzaniu powstał różowy roztwór, z którego po dodaniu nadmiaru  $\text{NH}_3$  wykrystalizował ciemnoróżowy osad - bezwodna sól **E**. Związek ten zawiera heteroleptyczny jon kompleksowy kobaltu, a na podstawie analizy elementarnej ustalono także, że stosunek molowy Co:Cl wynosi 1:3, a zawartość azotu w tej soli wynosi 28,0%<sub>mas.</sub>

Zbadano także właściwości magnetyczne związków i stwierdzono, że związki **A** i **B** są paramagnetyczne, natomiast związki **C**, **D** i **E** są diamagnetykami.

*Dodatkowo wykonano pomiary przewodnictwa elektrolitycznego roztworów soli **C**, **D** i **E**. Wyznaczono wartości granicznego przewodnictwa molowego  $\Lambda_m^0$ , 25°C [ $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ], które wyniosły odpowiednio: 282, 120 i 210.*

**Uwaga:** wykorzystanie danych z pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego nie jest obowiązkowe, ale może ułatwić rozwiązanie zadania lub weryfikację wyniku.

**Polecenia:**

- a. (3 m.) Podaj wzór soli **A**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- b. (2 m.) Podaj wzór tlenku kobaltu (związek **B**) powstającego w wyniku rozkładu termicznego związku **A**. Odpowiedź potwierdź obliczeniami.
- c. (2 m.) Podaj zbilansowane równania (w formie cząsteczkowej) zachodzących podczas rozkładu termicznego związku **A**.
- d. (6 m) Podaj wzory związków **C**, **D** i **E**. Odpowiedzi uzasadnij i potwierdź obliczeniami.
- e. (5 m) Zapisz zbilansowane równania reakcji (w formie cząsteczkowej) otrzymywania związków **C**, **D** i **E**.
- f. (2 m) Zapisz zbilansowane równanie reakcji obrączkowej (w formie jonowej skróconej) wykonanej podczas badania związku **C**.
- g. (4 m) Podaj konfigurację elektronów walencyjnych jonów kobaltu w związkach **A**, **C**, **D** i **E**. Na jej podstawie wyjaśnij właściwości magnetyczne tych związków.
- h. (3 m) Krótko omów i naszkicuj budowę przestrzenną jonów kompleksowych w związkach **C**, **D** i **E**.

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

H – 1,008; C – 12,01; N – 14,01; O – 16,00; Cl – 35,45; Na – 22,99; Co – 58,93.

**ZADANIE 3**

***Hydroliza bezwodnika octowego***

Bezwodnik octowy (oznaczany dalej jako BO) jest substancją o dużej reaktywności i jako donor elektrofilowej grupy acetylowej reaguje łatwo z różnymi nukleofilami. Dzięki temu znalazł liczne zastosowania w syntezie organicznej. W przemyśle jest wykorzystywany m.in. do otrzymywania leków, takich jak aspiryna, a także tworzyw, np. octanu celulozy. W celu określenia stabilności tego związku w obecności wody, badano kinetykę reakcji hydrolizy za pomocą tzw. pH-statu. Urządzenie to utrzymywało podczas analizy stały odczyn roztworu na poziomie  $\text{pH} = 8,5 \pm 0,2$ , poprzez ciągłe dozowanie do układu wodnego roztworu NaOH o stężeniu  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Objętość dodanego roztworu NaOH była miarą postępu reakcji.

**Polecenia:**

- a. (4 m.) Napisz równanie reakcji hydrolizy bezwodnika octowego (w rozcieńczonym roztworze wodnym) i odpowiadającą jej postać bezwymiarowej stałej równowagi reakcji  $K$ .  
Na podstawie poniższych danych termodynamicznych oblicz wartość stałej równowagi  $K$  w temperaturze  $T = 298 \text{ K}$  i sformułuj wniosek dotyczący stopnia jej chemicznej odwracalności w danych warunkach.

	$\Delta_{\text{tw}}H^\ominus$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$S^\ominus$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>(c)</sub>	-285,83	69,95
CH <sub>3</sub> COOH <sub>(c)</sub>	-483,50	158,00
CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub>	-485,76	178,78
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O <sub>(c)</sub>	-625,0	265,16

- b.** (2 m.) Zakładając, że reakcja hydrolizy BO jest procesem kinetycznie prostym (jednoetapowym), napisz jej równanie kinetyczne. Podaj jaki jest całkowity rząd tej reakcji.
- c.** (2 m.) W praktyce pomiary kinetyki hydrolizy wykonano w termostатовanym naczyniu, rozpuszczając w wodzie próbkę bezwodnika octowego o masie  $m_{\text{BO}} = 0,102$  g. Łączna objętość roztworu wynosiła  $V_0 = 50$  cm<sup>3</sup>. Zapisz przybliżoną postać równania kinetycznego odnosząc się do tych warunków. Podaj jaki jest praktycznie obserwowany rząd tej reakcji w takich warunkach.
- d.** (2 m.) Wyjaśnij dlaczego pH-stat ustawiono tak, aby utrzymywał odczyn słabo zasadowy (pH = 8,5), a nie obojętny podczas pomiaru.
- e.** (8 m.) Dla warunków prowadzenia reakcji podanych w punkcie c. zapisz scałkowaną postać równania kinetycznego. Na podstawie poniższych danych uzyskanych za pomocą pH-statu wyznacz wartości stałych szybkości reakcji w podanych temperaturach. Wyniki uzasadnij obliczeniami.

$t$ , min	$V_{\text{NaOH}}$ , cm <sup>3</sup>		
	$T = 5$ °C	10 °C	15 °C
0	0	0	0
2	1,5	2,5	3,8
4	2,9	4,7	7,1
6	4,3	6,8	9,9
8	5,6	8,6	12,1
10	6,8	10,2	13,9
12	7,9	11,6	15,3
14	8,9	12,9	16,4
16	9,9	13,9	17,3
18	10,8	14,9	17,9
20	11,6	15,6	18,4

- f.** (2 m.) Stosując równanie Arrheniusa, na podstawie uzyskanych wyników oszacuj wartość energii aktywacji, wyznaczaną formalnie dla warunków prowadzenia reakcji z pkt. c.

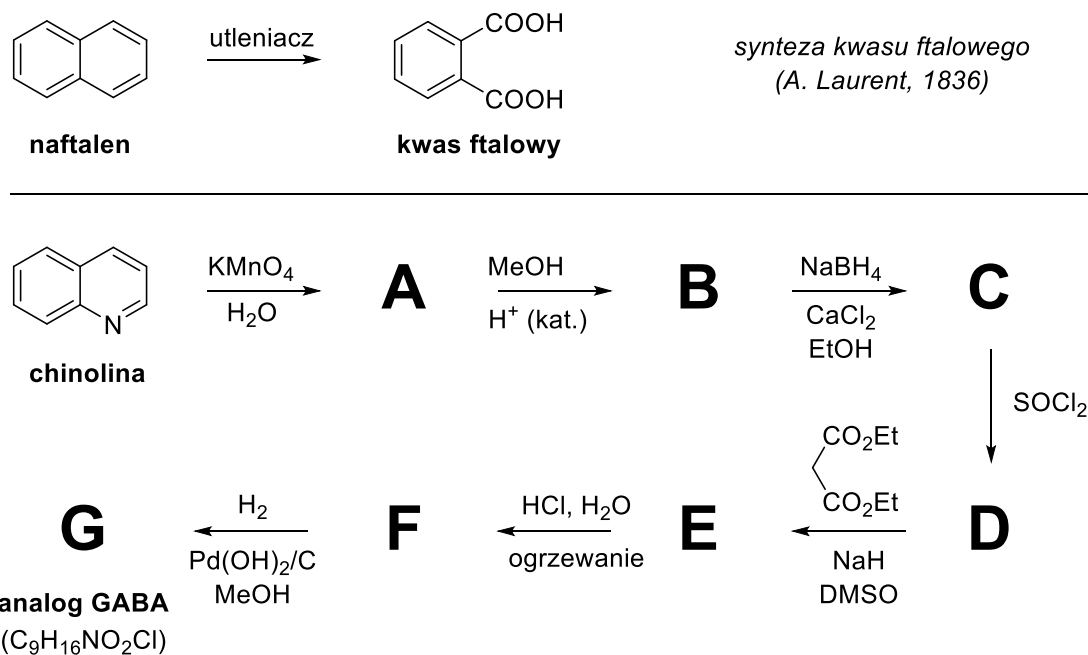
W obliczeniach przyjmij podane wartości:

$$M_{\text{BO}} = 102,09 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

## ZADANIE 4

### **Konformacyjnie zahamowany analog GABA**

Ograniczenie swobody konformacyjnej cząsteczek stanowi jedną z metod zmiany ich aktywności biologicznej, wpływając m.in. na selektywność oddziaływań z receptorami. Przykładem takiego podejścia jest synteza analogu kwasu  $\gamma$ -aminomasłowego (GABA,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), pełniącego funkcję neuroprzekaźnika. Sekwencja reakcji rozpoczyna się od oksydacyjnej degradacji chinoliny, w procesie analogicznym do historycznej syntezy kwasu fталowego.



### **Polecenia:**

- (14 m.) Podaj wzory strukturalne (kreskowe) związków **A-G**, przyjmując, że **D**, **F** i **G** mają budowę jonową (typu chlorowodoru, czyli soli protonowanej aminy i jonu chlorkowego). Elementy stereochemii nie są oceniane w tym podpunkcie.
- (3 m.) Zaproponuj strukturę związku **E'**, który powstaje z **D** i malonianu dietylu w reakcji prowadzonej w innych warunkach, wiedząc, że jego masa molowa jest o  $160 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  większa, niż masa związku **E**.
- (8 m.) Narysuj **wszystkie możliwe** stereoizomery związku **G** stosując notację, w której szkielet bicykliczny jest płaski (zwykle kreski), natomiast jego podstawniki (w tym węzłowe atomy wodoru) przyłączone są za pomocą klinów i linii przerywanych (odpowiednio przed i za płaszczyzną rysunku).
- (4 m.) Wiadomo, że w wyniku uwodornienia (**F**→**G**) powstaje diastereoizomer, który w formie obojętnej jako jedyny może ulegać cyklizacji z utratą cząsteczki wody. Na tej podstawie spośród struktur z punktu c) wskaż dwie, które odpowiadają otrzymanemu w rzeczywistości analogowi GABA.

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

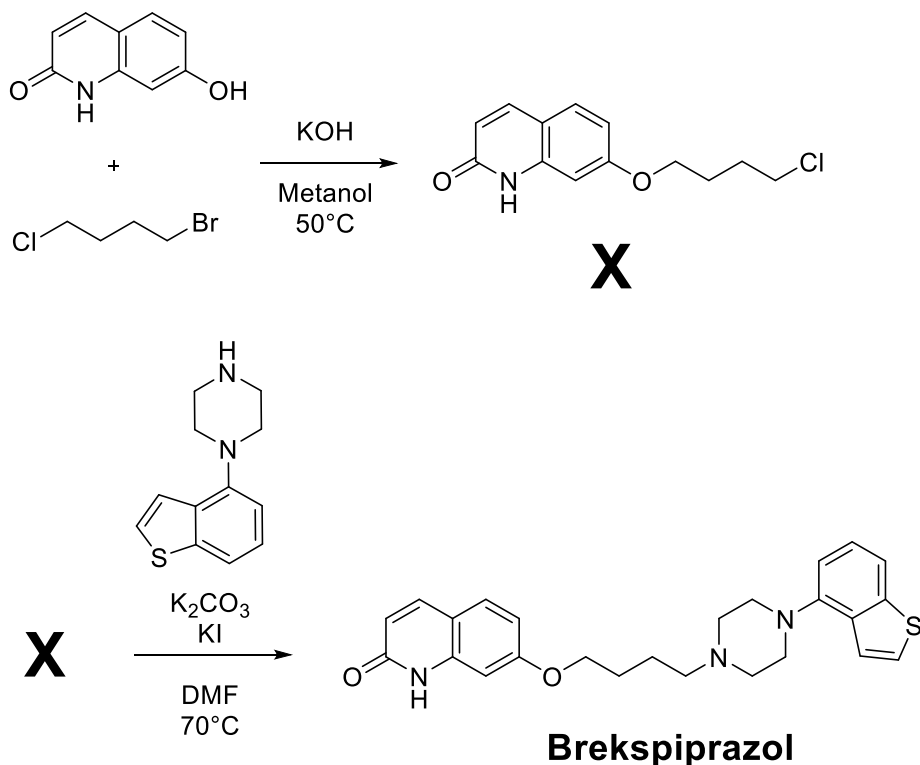
H – 1,0; C – 12,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

## ZADANIE 5

### *Monitoring zanieczyszczeń w syntezie leków*

Kontrola jakości na każdym etapie syntezy związków chemicznych w przemyśle farmaceutycznym ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia bezpieczeństwa i skuteczności leków. Pozwala ona wykrywać i eliminować zanieczyszczenia, które mogą wpływać na aktywność biologiczną lub toksyczność produktu końcowego.

Poniższy schemat przedstawia dwuetapową syntezę Brekspiprazolu, substancji czynnej leków stosowanych w psychiatrii do leczenia min. schizofrenii.



W mieszaninie poreakcyjnej po pierwszym etapie zidentyfikowane zostało 7 produktów ubocznych (oznaczonych **A-G**), z których część (zatem nie wszystkie!) udało się oddzielić od związku **X** na drodze ekstrakcji i krystalizacji. Związek **X**, wciąż zanieczyszczony niektórymi produktami ubocznymi, został następnie wprowadzony w reakcję z dwukrotnym nadmiarem pochodnej piperazyny w obecności węglanu potasu i katalitycznej ilości jodku potasu. W surowym Brekspiprazolu, otrzymanym przez odparowanie rozpuszczalnika po reakcji i krystalizacji, zidentyfikowano 3 zanieczyszczenia **H-J**, które oddzielono na kolejnych etapach oczyszczania.

### Informacje dodatkowe:

- W widmie <sup>1</sup>H NMR związku **X** zaobserwować można szeroki singlet przy 10,86 ppm.
- DMF (dimetyloformamid) to polarny aprotyczny rozpuszczalnik. DMF otrzymywany jest w reakcji tlenku węgla i dimetyloaminy w obecności odpowiedniego katalizatora. Do syntezy Brekspiprazolu użyty został DMF o czystości 98%.

W poniższej tabeli zestawiono wybrane informacje analityczne dotyczące związków **A – J**:

Związek	Masa molowa (g·mol <sup>-1</sup> )	NMR	Dodatkowe informacje
<b>A</b>	296	Widmo <sup>1</sup> H NMR związku <b>A</b> wygląda analogicznie do widma związku <b>X</b> . Ilość, kształt oraz intensywność sygnałów są takie same, występują jedynie subtelne różnice w wartościach przesunięć chemicznych.	Związku <b>A</b> nie udało się oddzielić od związku <b>X</b> , jednak nie występował on w profilu zanieczyszczeń surowego Brekspiprazolu.
<b>B</b>	215	W widmie <sup>1</sup> H NMR zaobserwować można między innymi szeroki singlet w zakresie 10.8-10.9 ppm	Odbarwia roztwór bromu w dichlorometanie
<b>C</b>	247	W widmie <sup>1</sup> H NMR zaobserwować można między innymi singlet o przesunięciu δ = 3,32 ppm oraz szeroki singlet w zakresie 10,8-10,9 ppm	
<b>D</b>	342	W widmie <sup>1</sup> H NMR brak jest singletu w zakresie 10,8-10,9 ppm	
<b>E</b>	342	W widmie <sup>1</sup> H NMR brak jest singletu w zakresie 10,8-10,9 ppm	W widmie IR występuje intensywne pasmo przy $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
<b>F</b>	376	W widmie <sup>13</sup> C NMR zaobserwować można 11 sygnałów, a widmie <sup>1</sup> H NMR zaobserwować można między innymi szeroki singlet w zakresie 10,8-10,9 ppm	Związek <b>F</b> nie zawiera atomów chlorowców
<b>G</b>	430	W widmie <sup>13</sup> C NMR zaobserwować można 13 sygnałów, a widmie <sup>1</sup> H NMR, brak jest singletu w zakresie 10,8-10,9 ppm	W widmie IR występuje intensywne pasmo przy $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ <b>UWAGA: należy podać DWIE możliwe struktury spełniające podane kryteria masy i danych spektroskopowych</b>
<b>H</b>	260	W widmie <sup>1</sup> H NMR zaobserwować można między innymi singlet przy δ = 2,15 ppm (6 protonów) oraz szeroki singlet w zakresie 10,8-10,9 ppm (1 proton)	
<b>I</b>	705	W widmie <sup>1</sup> H NMR brak jest singletu w zakresie 10,8-10,9 ppm	W widmie IR występuje intensywne pasmo przy $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
<b>J</b>	218	W widmie <sup>13</sup> C NMR zaobserwować można 10 sygnałów	Związek <b>J</b> zawiera dwa atomy azotu i stanowił główne zanieczyszczenie surowego Brekspiprazolu.

**Polecenie:**

*a.* (20 m.) Narysuj wzory strukturalne związków **A–J**.

A – 1m, B – 1m, C – 2m, D – 2m, E – 2m, F – 2m, G – 4m, H – 3m, I – 2m, J – 1m.

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

H – 1,0; C – 12,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5; Br – 80,0; S – 32,0; I – 127,0.

**ETAP II**                      **16.01.2026*****Rozwiązania zadań teoretycznych*****ROZWIĄZANIE ZADANIA 1**

a. W rozcieńczonych roztworach aktywność termodynamiczna wody jako rozpuszczalnika, analogicznie jak wszystkich czystych faz skondensowanych, jest praktycznie równa jedności i dlatego nie pojawia się w wyrażeniach na stałe równowagi.

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]/c^0}{p_{\text{CO}_{2(\text{g})}}/p^0}$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]/c^0}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]/c^0} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}$$

$$K_{a1} = \frac{([\text{HCO}_3^-]/c^0)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^0)}{[\text{H}_2\text{CO}_3]/c^0} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]c^0}$$

$$K_{a2} = \frac{([\text{CO}_3^{2-}]/c^0)([\text{H}_3\text{O}^+]/c^0)}{[\text{HCO}_3^-]/c^0} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]c^0}$$

$$K_{\text{so}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/(c^0)^2$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/(c^0)^2$$

Jeśli ciśnienie wyrażone jest w barach, a stężenie w mol dm<sup>-3</sup>, w obliczeniach można pominąć symbole  $p^0 = 1$  bar oraz  $c^0 = 1$  mol dm<sup>-3</sup> jako niewpływające na wartości liczbowe. Jeśli ciśnienie wyrażone jest w paskalach, należy pamiętać o  $p^0 = 10^5$  Pa.

b. Ciśnienie cząstkowe  $p_{\text{CO}_2} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 3,6 \cdot 10^{-4} = 36,0 \text{ Pa}$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]/c^0}{p_{\text{CO}_{2(\text{g})}}/p^0}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{\text{CO}_2} \times \left( \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right) = 3,4 \cdot 10^{-2} \times \left( \frac{36,0}{1,0 \cdot 10^5} \right) = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

c. Rozpuszczalność można przedstawić za pomocą wyrażenia:

$$S_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,2 \cdot 10^{-5} \times 1,7 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a2}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}} \cong K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{ponieważ } [\text{HCO}_3^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{CO}_3^{2-}] \cong K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = K_{a1} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot K_{a1} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} = 5,3 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,3 \cdot 10^{-6}$$

Ze względu na małe wartości możemy zaniedbać  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  i  $[\text{CO}_3^{2-}]$ .

$$S_{\text{CO}_2} \cong [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] \cong 1,2 \cdot 10^{-5} + 2,3 \cdot 10^{-6} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot K_{a1} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{\text{CO}_2} \cong [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] \cong 1,4 \cdot 10^{-5} + 2,5 \cdot 10^{-6} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

d. Rozpuszczanie  $\text{CO}_2$  powoduje zakwaszenie roztworu. Ponieważ druga stała dysocjacji kwasu węglowego jest znacznie mniejsza od pierwszej stałej, można jej nie uwzględniać w obliczeniach. Roztwór jest bardzo rozcieńczony i uwzględniamy dysocjację kwasu i autodysocjację wody.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{cał.}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z kwasu}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z wody}} \text{ lub}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{cał.}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a1}(K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}])}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1}(K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]) + K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 2,6 \cdot 10^{-4} \times 1,7 \cdot 10^{-3} \times 1,2 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Z powyższego równania wynika, że można zaniedbać dysocjację wody.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 5,31 \cdot 10^{-12} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 5,30 \cdot 10^{-12} \text{ bez uwzględnienia autodysocjacji wody}$$

$$\text{pH} = 5,6$$

Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 2,6 \cdot 10^{-4} \times 1,7 \cdot 10^{-3} \times 1,4 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

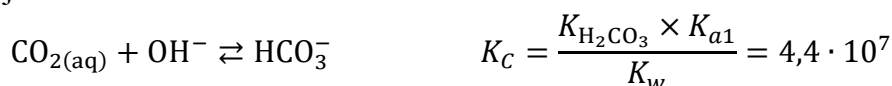
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,6$$

e. W roztworze zasadowym rozpuszczalność dwutlenku węgla będzie znacznie wyższa ze względu na zachodzące reakcje:



$\text{CO}_{2(\text{aq})}$  reaguje z jonami  $\text{OH}^-$  do ich wyczerpania a następnie reaguje z powstałymi jonami  $\text{CO}_3^{2-}$  z utworzeniem jonów  $\text{HCO}_3^-$ .

Sumaryczna reakcja:



Stała równowagi tej reakcji ma dużą wartość i wszystkie jony  $\text{OH}^-$  będą reagowały tworząc  $\text{HCO}_3^-$ .

$$c_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_C = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = 4,4 \cdot 10^7 \quad [\text{OH}^-] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_C \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{4,4 \cdot 10^7 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{K_B \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Ze względu na małe stężenie formy  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ :

$$S_{\text{CO}_2} \cong [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-3} + 8,9 \cdot 10^{-6} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

$$c_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_C = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = 4,4 \cdot 10^7 \quad [\text{OH}^-] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{K_C \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{4,4 \cdot 10^7 \cdot 1,4 \cdot 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

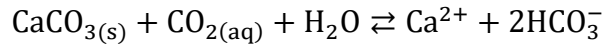
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Ze względu na małe stężenie formy  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ :

$$S_{\text{CO}_2} \cong [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-6} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**f.**



$$K_R = \frac{K_{\text{so}} \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times K_{\text{a1}}}{K_{\text{a2}}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-9} \times 1,7 \cdot 10^{-3} \times 2,6 \cdot 10^{-4}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 4,2 \cdot 10^{-5}$$

**g.** Z równania wiemy, że:

$$2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$K_R = 4,2 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}](2 [\text{Ca}^{2+}])^2}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 20,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .**

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 21,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $K = 5,0 \cdot 10^{-5}$ .**

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 21,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**Dla  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $K = 5,0 \cdot 10^{-5}$ .**

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 22,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**h.** Stężenie jonów  $[\text{Ca}^{2+}] = 100,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_R = 4,2 \cdot 10^{-5} = \frac{4 \times (2,5 \cdot 10^{-3})^3}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \quad [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]/c^0}{p_{\text{CO}_2(\text{g})}/p^0} \quad p_{\text{CO}_2(\text{g})} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}] p^0}{c^0 K_{\text{CO}_2}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^5}{3,4 \cdot 10^{-2}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

**Punktacja:**

<i>a.</i> Za podanie poprawnych wyrażen na stałe równowag.	6×0,5 m.
<i>b.</i> Za poprawne obliczenie stężenia $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ rozpuszczonego w wodzie.	1 m.
<i>c.</i> Za podanie poprawnego wyrażenia na $S_{\text{CO}_2}$ .	2 m.
Za poprawne obliczenie $S_{\text{CO}_2}$ .	3×2 m.
Za poprawne wyjaśnienia.	1 m.
<i>d.</i> Za poprawne obliczenie pH roztworu wody.	2 m.
Za poprawne wyjaśnienie możliwości zastosowania uproszczeń.	2 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnych równań reakcji.	3×1 m.
Za poprawne obliczenie $S_{\text{CO}_2}$ .	4 – 3 – 2 – 1 m.
<i>f.</i> Za podanie poprawnego równania reakcji.	1 m.
Za podanie wyrażenia na stałą równowagi.	2 m.
Za obliczenie stałej równowagi.	1 m.
<i>g.</i> Za poprawne obliczenie stężenia jonów $\text{Ca}^{2+}$ .	2 – 1 m.
<i>h.</i> Za poprawne obliczenie ciśnienia cząstkowego $\text{CO}_2$ .	2 – 1 m.
<b>RAZEM</b>	<b>32 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Początkowy ubytek masy w zakresie temperatur 40–120°C podczas ogrzewania związku **A** związany jest z jego dehydratacją. Z treści zadania nie wynika bezpośrednio czy związek **A** to azotan(V) kobaltu(II) czy kobaltu(III). Wskazówką do odpowiedzi na to pytanie jest dalszy rozkład związku **A**, prowadzący do powstania tlenku o strukturze spinelu, czyli tlenku  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ). Obecność Co(II) w związku **B** świadczy o tym, że związek **A** musiał być azotanem kobaltu(II), w którym nastąpiło tylko częściowe utlenienie jonów Co(II) do Co(III) podczas ogrzewania (rolę utleniacza pełnią jony azotanowe(V), redukujące się do  $\text{NO}_2$ ). Zatem związek **A** to uwodniony azotan(V) kobaltu(II) –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , a jego stopień uwodnienia możemy obliczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy podczas ogrzewania (40÷120 °C):

$$\frac{100 - \Delta m}{M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}} : \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{100 - 37}{182,95} : \frac{37}{18,016} = 0,344 : 2,05 \approx 1 : 6$$

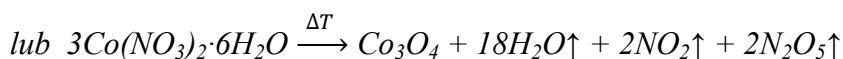
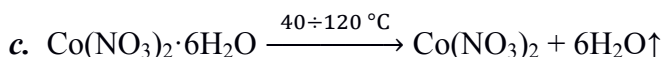
Wzór związku **A**:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

b. Rozkład związku **A** prowadzi do powstania tlenku o strukturze spinelu czyli tlenku  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ).

Co potwierdza teoretyczny ubytek masy:

$$\Delta m_{\%} = \frac{18 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot M_{\text{NO}_2} + 2 \cdot M_{\text{N}_2\text{O}_5}}{3 \cdot M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{18 \cdot 18,016 + 2 \cdot 46,01 + 2 \cdot 108,02}{3 \cdot 291,05} \cdot 100\% = 72,4 \%,$$

zgodny z treścią zadania.



d. Związek C:

Anion homoleptyczny (wszystkie ligandy identyczne), sól sodowa, otrzymywany z **A** +  $\text{NaNO}_2$  przy zakwaszeniu i dotlenieniu (napowietrzanie, czyli w warunkach, gdzie jony  $\text{Co}^{2+}$  będą utleniane do jonów  $\text{Co}^{3+}$ , zatem najbardziej prawdopodobne jest powstanie anionu  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  i soli  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Sprawdzenie zgodności:

(8,73 g **A** → 0,030 moli **A**) ⇒ teoretycznie powinno powstać:  $0,030 M_C = 0,030 \cdot 403,96 = 12,12$  g; uwzględniając wydajność 71%, otrzymujemy  $0,71 \cdot 12,12$  g = 8,60 g, co zgodne jest z treścią zadania.

Potwierdzają to również dane przewodnictwa:  $\Lambda_m^0$  mierzona  $\approx 282 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; dla dysocjacji  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow 3 \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , przy  $\Lambda^0(\text{Na}^+) \approx 50$  i dużym anionie o ładunku -3 o  $\Lambda^0 \approx 130$  otrzymujemy  $\Lambda_m^0 \approx 3 \cdot 50 + 130 = 280 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , więc wynik zgadza się z wartością zmierzoną ( $282 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Wzór związku **C**:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Związek D:

Podczas syntezy do roztworu soli **A** wprowadzono węglan (potencjalne ligandy węglanowe  $\text{CO}_3^{2-}$ ), amoniak (potencjalne ligandy aminowe  $\text{NH}_3$  w jonie kompleksowym), a następnie nadtlenek wodoru (utlenienie  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ). Ponieważ jon kompleksowy w związku **D** jest heteroleptyczny, można założyć,

że w sferze koordynacyjnej znajdują się ligandy aminowe oraz węglanowe, więc tym jonem może być np. kation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ , a przeciwjonem w tej soli może być anion azotanowy(V). Zatem związek **D** może mieć wzór:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Można te przypuszczenia potwierdzić obliczając zawartość % Co w związku **D**:

$$\text{Co}\% = \frac{M_{\text{Co}}}{3 \cdot M_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = \frac{58,93}{258,094} \cdot 100\% = 22,8\%, \text{ co zgadza się z treścią zadania.}$$

Wzór związku **D** potwierdzają też dane konduktometryczne. Sól o budowie jonowej ulega dysocjacji  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+ + \text{NO}_3^-$ , stąd możemy oszacować przewodność roztworu soli **D**, uwzględniając duży kation o ładunku  $+1$   $\Lambda^0 \approx 45$  i anion  $\text{NO}_3^-$   $\Lambda^0 \approx 71 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , zatem sumaryczna przewodność  $\approx 116 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , co zgadza się dość dobrze ze zmierzoną wartością przewodnictwa molowego roztworu związku **D**:  $\Lambda_m^0 = 120 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Wzór związku **D**:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Związek E:

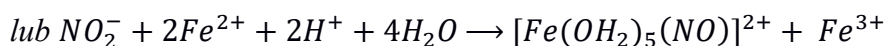
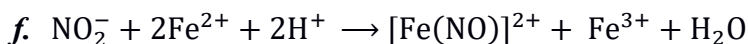
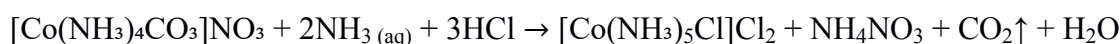
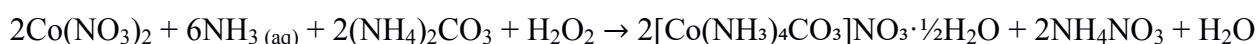
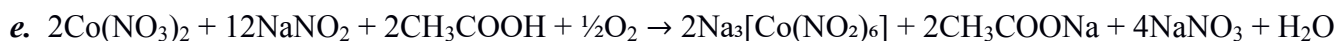
Związek ten otrzymujemy po dodaniu do roztworu soli **D** najpierw kwasu solnego, czemu towarzyszy wydzielanie się bezwonnego gazu ( $\text{CO}_2$ ), czyli ma miejsce eliminacja ligandu węglanowego z jonu kompleksowego i powstanie jonu kompleksowego  $\text{Co}^{3+}$  z co najmniej dwoma typami ligandów (heteroleptyczny jon kompleksowy kobaltu). Ligandami mogą być cząsteczki amoniaku (obecne już w kompleksie soli **D**, a ponieważ w trakcie syntezy soli **E** dodawano również amoniak, więc ich ilość w sferze koordynacyjnej kobaltu mogła wzrosnąć), ligandy chlorkowe (ponieważ dodawano kwas solny) i ewentualnie cząsteczki wody. Produktem reakcji może być sól **E** o wzorze:, np.:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$ , itp. We wszystkich tych związkach stosunek Co:Cl wynosi 1:3, ale tylko w soli o wzorze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  zawartość azotu wynosi 28,0%:

$$\text{N}\% = \frac{5 \cdot M_{\text{N}}}{M_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2}} \cdot 100\% = \frac{70,05}{250,450} \cdot 100\% = 28,0\%.$$

Wzór związku **E** można także potwierdzić porównując wartości teoretycznej przewodności molowej ze zmierzoną  $\Lambda_m^0 = 210 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zbliżoną wartość przewodnictwa uzyskamy tylko dla związku:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ , stąd możemy oszacować przewodność roztworu soli **D**, uwzględniając przewodność dużego kation o ładunku  $+2$   $\Lambda^0 \approx 65$  i 2 anionów  $\text{Cl}^-$   $\Lambda^0 \approx 2 \cdot 71 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 207 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Wzór związku **E**:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .



g. W związkach zawierających metal przejściowy istotny jest stopień utlenienia i pole ligandów. W szeregu spektrochemicznym metali szczególnie jony kobaltu(III) leżą po prawej stronie i charakteryzują się dużą podatnością na rozszczepienie orbitali d.

Związek **A** —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : Co występuje tu jako  $\text{Co}^{2+} \rightarrow$  konfiguracja  $d^7$ . W soli tej jony kobaltu występują w rzeczywistości w postaci jonów kompleksowych  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mamy konfigurację wysokospinową (słabe pole ligandów  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  liczba niesparowanych elektronów = 3  $\rightarrow$  paramagnetyk, co zgadza się z treścią zadania.

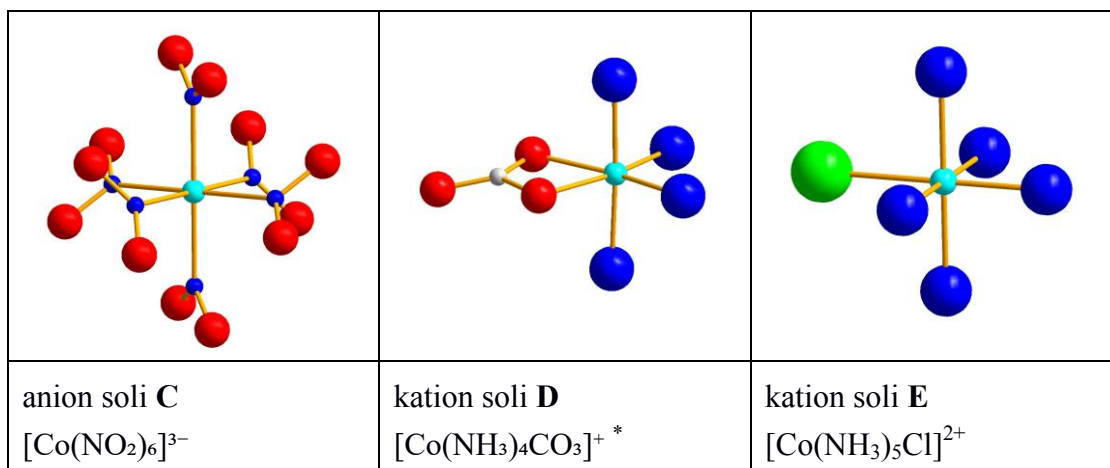
W jonach kompleksowych związków: **C** –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , **D** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  i **E** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  kobalt ma stopień utlenienia +3 i ma konfigurację  $d^6$ . W polu ligandów oktaedrycznych kompleksów kompleksów Co(III) następuje rozszczepienie orbitali d i wszystkie elektrony ( $t_{2g}^6$ ) są sparowane. Związki **C**, **D** i **E** są diamagnetyczne.

**h.** We wszystkich jonach kompleksowych Co(III) ma oktaedryczne otoczenie (LK=6).

Związek **C**: jon  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  – niezdeformowany oktaedr.

Związek **D**: jon  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ . Jon węglanowy jest ligandem chelatowym. Wokół kobaltu(III) struktura zniekształconego oktaedru, gdzie 4 pozycje zajmują cząsteczki  $\text{NH}_3$  (wiążane parą elektronową przy azocie), a 2 pozycje zajmują ligandy tlenkowe z grupy węglanowej.

Związek **E**: jon  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  – oktaedr, z wydłużonym wiązaniem Co – Cl, w porównaniu do wiązań Co – N.



\* dla większej czytelności pominięto atomy wodoru

### **Punktacja:**

<b>a.</b> Za podanie wzoru soli <b>A</b> . Za uzasadnienie odpowiedzi. Za podanie obliczeń.	1 – 0 m. 1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>b.</b> Za podanie wzoru tlenku kobaltu (związek <b>B</b> ). Za potwierdzenie odpowiedzi obliczeniami.	1 – 0 m. 1 – 0 m.
<b>c.</b> Za napisanie i zbilansowanie równań (lub równania) reakcji zachodzących podczas rozkładu termicznego związku <b>A</b> .	2 – 1 – 0 m.
<b>d.</b> Za podanie wzorów związków <b>C</b> , <b>D</b> i <b>E</b> . Za uzasadnienie odpowiedzi lub potwierdzenie ich obliczeniami.	$3 \times (1 - 0,5 - 0)$ m. $3 \times (1 - 0,5 - 0)$ m.
<b>e.</b> Za napisanie zbilansowanego równania reakcji w formie cząsteczkowej otrzymywania związku <b>C</b> . Za napisanie zbilansowanego równania reakcji w formie cząsteczkowej otrzymywania związku <b>D</b> . Za napisanie zbilansowanego równania reakcji w formie cząsteczkowej otrzymywania związku <b>E</b> .	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m. 1 – 0 m.

<b>f.</b> Za napisanie zbilansowane równania reakcji obrączkowej (w formie jonowej skróconej).	2 – 1 – 0 m.
<b>g.</b> Za podanie konfiguracji elektronów walencyjnych atomów kobaltu w związku <b>A</b> i wyjaśnienie jego właściwości magnetycznych. Za podanie konfiguracji elektronów walencyjnych atomów kobaltu w związkach <b>C</b> , <b>D</b> i <b>E</b> i wyjaśnienie właściwości magnetyczne tych związków.	2 – 1 – 0 m.
<b>h.</b> Za omówienie i naszkicowanie budowy przestrzennej jonów kompleksowych w związkach <b>C</b> , <b>D</b> i <b>E</b> .	3×(1 – 0,5 – 0) m.
<b>Razem:</b>	<b>27 m.</b>

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

**a.** Równanie reakcji:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$

Stała równowagi:

$$K = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{(c^0)^2}}{\frac{[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]}{(c^0)}}$$

Ze względu na duże rozcieńczenie roztworu aktywność termodynamiczna wody jako rozpuszczalnika jest praktycznie równa jedności i jako taka jest zwykle pomijana w wyrażeniach na stałe równowagi.

Obliczamy wartość standardowej entalpii swobodnej reakcji i na tej podstawie stałej równowagi reakcji w temperaturze  $T = 298 \text{ K}$ . Do obliczeń wykorzystujemy dane termodynamiczne kwasu octowego w roztworze wodnym.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= 2\Delta_{\text{tw}} H^\circ_{(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})})} - \Delta_{\text{tw}} H^\circ_{(\text{BO})} - \Delta_{\text{tw}} H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} - T \left( 2 \cdot S^\circ_{(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})})} - S^\circ_{(\text{BO})} - S^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} \right) = \\ &= -60,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 22,45 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -60,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 6,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -67,38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_{(T=298 \text{ K})} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 6,50 \cdot 10^{11}$$

Bardzo duża wartość stałej równowagi reakcji oznacza, że jest ona praktycznie chemicznie nieodwracalna, co upraszcza analizę danych kinetycznych w następnych częściach zadania.

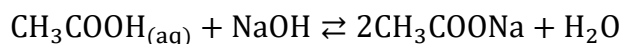
**b.** Przy założeniu, że reakcja hydrolizy bezwodnika octowego jest jednoetapowa, współczynniki stechiometryczne stają się tożsame z wykładnikami potęg w równaniu kinetycznym:

$$v = k[\text{BO}][\text{H}_2\text{O}], \text{ a zatem jest to reakcja II rzędu}$$

**c.** W podanych warunkach stężenie początkowe BO wynosi  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a wody około  $55,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Woda występuje zatem w bardzo dużym nadmiarze (około 3000-krotnym). W związku z tym stężenie wody w trakcie reakcji praktycznie nie zmienia się i może być włączone do zmodyfikowanej stałej szybkości  $k' = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ . Równanie kinetyczne hydrolizy przyjmuje przybliżoną postać:

$v = k'[\text{BO}]$ , a zatem jest to reakcja o dynamice praktycznie zgodnej z przebiegiem dla procesów I rzędu (ściślej mówimy, że jest to reakcja pseudopierwszego rzędu).

d. Powstający podczas hydrolizy BO kwas octowy reaguje z NaOH zgodnie z równaniem:



Utrzymywanie wartości pH = 8,5 jest związane z osiągnięciem praktycznie całkowitego przereagowania powstającego kwasu octowego, tzn. odpowiada w przybliżeniu pH punktu końcowego miareczkowania tego kwasu mocną zasadą w podanych warunkach. Słabo zasadowy odczyn wynika z tego, że utworzony octan sodu ulega w pewnym stopniu hydrolizie.

e. Scałkowane równanie kinetyczne ma postać:

$$\ln(c_{\text{BO}}) = \ln(c_0) - k t, \text{ gdzie } c_0 \text{ jest stężeniem początkowym substratu (BO).}$$

Aktualną wartość malejącego w czasie stężenia  $c_{\text{BO}}$  można powiązać z objętością dodanego roztworu NaOH: możemy założyć, że cały NaOH jest zużyty przez powstający kwas octowy. Występujący w podanym wzorze współczynnik 0,5 wynika ze stechiometrii reakcji, ponieważ na 1 mol zużytego NaOH przypada 0,5 mola zhydrolizowanego BO. Ponadto należy uwzględnić postępujące rozcieńczenie roztworu, wynikające ze zwiększenia objętości układu ze względu na dodawanie roztworu NaOH. Prowadzi to do następującego wyrażenia:

$$c_{\text{BO}} = (n_0 - 0,5 \cdot n_{\text{NaOH}}) / (V_0 + V_{\text{NaOH}})$$

gdzie  $n_0 = m_{\text{BO}} / M_{\text{BO}}$ ,  $n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}$ , wartości  $V_{\text{NaOH}}$  są podane w tabeli w poleceniach (należy podstawiać do wzoru objętości wyrażone w  $\text{dm}^3$ !),  $c_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Podany wyżej wzór możemy zatem zapisać w nieco zmodyfikowanej formie:

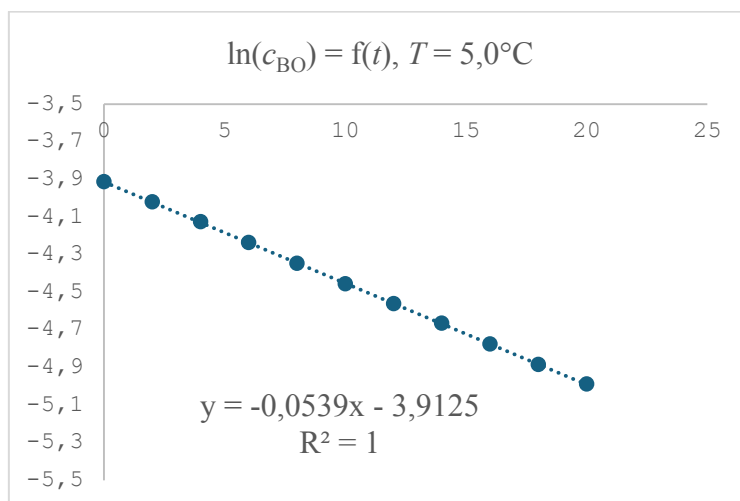
$$c_{\text{BO}} = (m_{\text{BO}} / M_{\text{BO}} - 0,5 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}) / (V_0 + V_{\text{NaOH}})$$

W poniższej tabeli podane są obliczone wartości  $c_{\text{BO}}$  i  $\ln(c_{\text{BO}})$

$t, \text{ min}$	$c_{\text{BO}}$			$t, \text{ min}$	$\ln(c_{\text{BO}})$		
	$T = 5^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$		$T = 5^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$
0	0.02000	0.02000	0.02000	0	-3.9120	-3.9120	-3.9120
2	0.01796	0.01667	0.01506	2	-4.0195	-4.0943	-4.1960
4	0.01616	0.01398	0.01130	4	-4.1251	-4.2697	-4.4833
6	0.01446	0.01162	0.00843	6	-4.2366	-4.4550	-4.7759
8	0.01295	0.00973	0.00636	8	-4.3467	-4.6328	-5.0576
10	0.01162	0.00814	0.00477	10	-4.4550	-4.8110	-5.3449
12	0.01045	0.00682	0.00360	12	-4.5612	-4.9882	-5.6272
14	0.00942	0.00564	0.00271	14	-4.6646	-5.1772	-5.9105
16	0.00843	0.00477	0.00201	16	-4.7759	-5.3448	-6.2116
18	0.00757	0.00393	0.00155	18	-4.8841	-5.5393	-6.4718
20	0.00682	0.00335	0.00117	20	-4.9882	-5.6977	-6.7511

Jak widać na pokazanym poniżej przykładowym wykresie dla pomiaru w temperaturze  $T = 5,0^\circ\text{C}$ , wartości  $\ln(c_{\text{BO}})$  maleją liniowo w funkcji czasu, co stanowi potwierdzenie słuszności przyjętej postaci równania kinetycznego. Stała szybkości  $k'$  została wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów jako współczynnik kierunkowy prostej pomnożony przez  $-1$ . Zastosowanie innej metody obliczenia  $k'$  np. na

podstawie współrzędnych dwóch punktów jest dopuszczalne i powinno dać zbliżony wynik ze względu na bardzo dobre dopasowanie zależności liniowej.



Analogiczne zależności uzyskano dla temperatur 10,0 i 15°C. Wszystkie obliczone wartości  $k'$  są podane w poniższej tabeli:

$T, ^{\circ}\text{C}$	$k', \text{min}^{-1}$
5	0,054
10	0,090
15	0,142

**f.** Równanie Arrheniusa ma postać:

$$k' = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Po zlogarytmowaniu uzyskujemy wzór:  $\ln(k') = \ln(A) - E_a/RT$ , a zatem można obliczyć energię aktywacji z nachylenia zależności  $\ln(k') = f(T^{-1})$

Korzystając z danych w tabeli w pkt. e. wykonujemy odpowiednie obliczenia:

$T, \text{K}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln(k'/\text{min}^{-1})$
278,15	0,003595	-2,919
283,15	0,003532	-2,408
288,15	0,003470	-1,952

Stosując metodę najmniejszych kwadratów wyznaczamy wartość współczynnika kierunkowego. Obliczenie go na podstawie współrzędnych dwóch punktów jest także dopuszczalne i powinno dać zbliżony wynik.

$$-E_a/R = -7737 \text{ K}$$

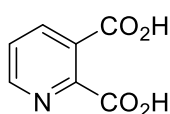
$$E_a = 7737 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Punktacja:**

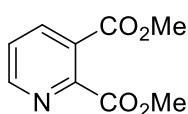
<i>a.</i> Za podanie poprawnego równania reakcji i wyrażenia na odpowiedniego wyrażenia na stałą równowagi reakcji $K$ . Za poprawne obliczenie standardowej entalpii swobodnej reakcji. Za poprawne obliczenie stałej równowagi reakcji. Za poprawny wniosek dotyczący odwracalności reakcji.	1 m. 1 m. 1 m. 1 m.
<i>b.</i> Za podanie poprawnego równania kinetycznego. Za podanie poprawnego rzędu reakcji.	1 m. 1 m.
<i>c.</i> Za podanie poprawnej postaci przybliżonego równania kinetycznego. Za podanie poprawnego rzędu reakcji.	1 m. 1 m.
<i>d.</i> Za podanie poprawnego równania reakcji zobojętniania kwasu octowego. Za podanie poprawnego wyjaśnienia.	1 m. 1 m.
<i>e.</i> Za podanie poprawnego scałkowanego równania kinetycznego. Za podanie stałych szybkości reakcji wraz z poprawnymi obliczeniami.	1 m. 7 m.
<i>f.</i> Za podanie metody obliczenia $E_a$ na podstawie liniowej zależności $\ln(k') = f(T^{-1})$ Za poprawne obliczenia.	1 m. 1 m.
<b>RAZEM</b>	<b>20 m.</b>

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

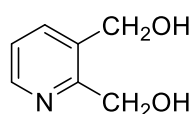
a. Utlenianie chinoliny prowadzi do degradacji pierścienia niezawierającego atomu azotu (azot nie pojawia się w odczynnikach używanych do kolejnych transformacji, więc musi pochodzić z chinoliny). Etap (A→B) to podwójna estryfikacja typu Fishera, etap (B→C) katalizowana kwasem Lewisa ( $\text{CaCl}_2$ ) podwójna redukcja do diolu, a na etapie (C→D) następuje zamiana grup hydroksylowych na atomy chloru, w wyniku czego powstaje HCl, wiązany w postaci chlorowodoru. Następnie w obecności zasady następuje dwukrotne deprotonowanie–alkilowanie malonianu dietylu związkami D, tworząc pięcioczłonowy pierścień związku E. Ogrzewanie tego ostatniego z kwasem solnym prowadzi do hydrolizy grup estrowych i dekarboksylacji, a produkt F izolowany jest ponownie w postaci chlorowodoru. Ostatecznie wyczerpujące uwodornienie pierścienia pirydynowego generuje nasycony układ bicykliczny G, zawierający trzy centra stereogeniczne.



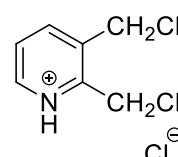
**A**



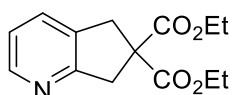
**B**



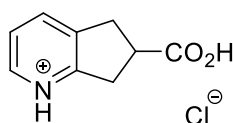
**C**



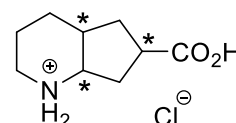
**D**



**E** (263 g/mol)

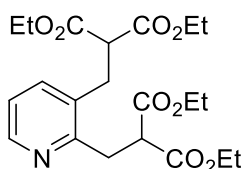


**F**



**G**

b.

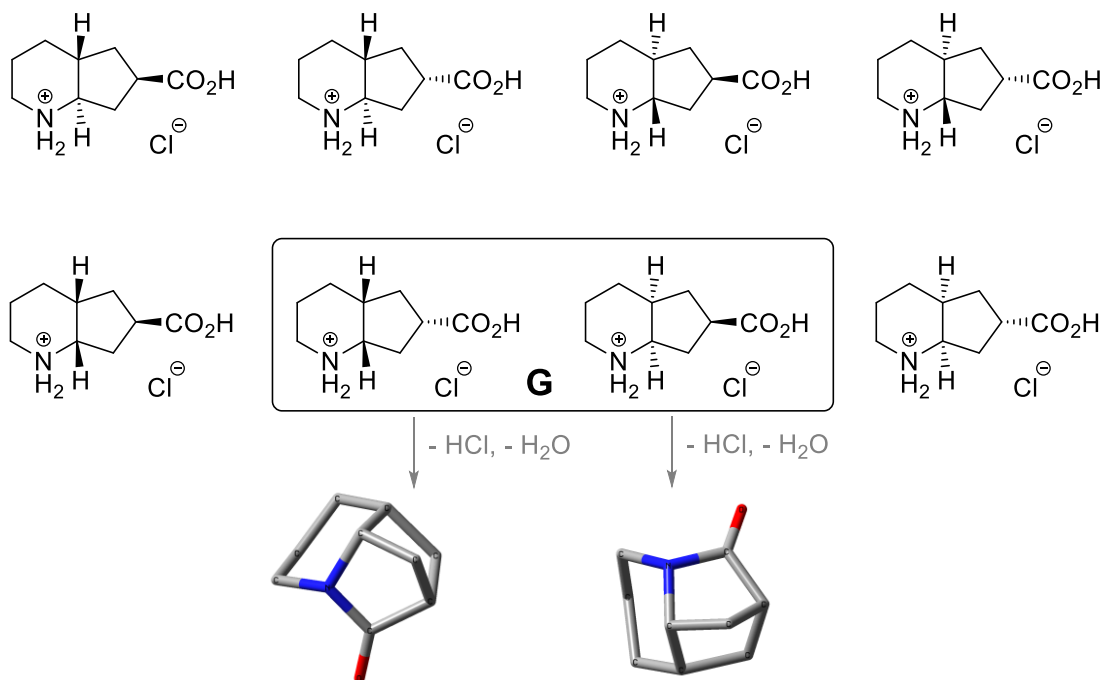


**E'** (423 g/mol)      odpowiednio o 36,5 g·mol<sup>-1</sup> oraz o 176 g·mol<sup>-1</sup>.

Związek E' to produkt reakcji D z malonianem dietylu w proporcji 1:2, którego masa molowa wynosi 423 g·mol<sup>-1</sup> (o 160 g·mol<sup>-1</sup> więcej, niż E). Alternatywnie powstać mogłyby też produkt niecyklizowany, oraz produkt reakcji w proporcji 2:1, jednak ich masy molowe różniłyby się

c. Szkielet związku G (z odpowiedzi a.) zawiera trzy centra stereogeniczne, a jednocześnie nie posiada płaszczyzny symetrii. Ostatecznie możliwych jest więc osiem stereoizomerów (cztery diastereoizomery, każdy w postaci pary enancjomerów).

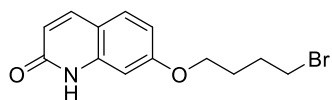
d. Wspomniany w poleceniu d.) proces cyklizacji z utratą cząsteczki wody tworzyłby trójcykliczny amid (laktam). Zbliżenie reagujących centrów (grupy karboksylowej i aminowej) wymaga jednak optymalnej konfiguracji wszystkich centrów stereogenicznych. Takie warunki, jako najbardziej prawdopodobne spełniają dwie enancjomeryczne struktury, zaznaczone ramką (pierścienie związku G połączone na sposób *cis*, oraz grupa karboksylowa skierowana do wewnątrz struktury daszkowej, tzw. izomer *endo*).



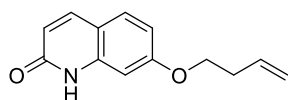
**Punktacja:**

<i>a.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych (kreskowych) związków <b>A – G</b> (dla każdej struktury <b>niezależnie</b> pominięcie budowy jonowej (chlorowodoru) lub przypisanie budowy chlorowodoru formie obojętnej powoduje utratę pół marki). Elementy stereochemii nie są oceniane w tym podpunkcie.	7 × 2 m.
<i>b.</i> Za poprawne narysowanie wzoru związku <b>E'</b> .	3 m.
<i>c.</i> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych każdego z ośmiu stereoisomerów (dla każdej struktury <b>niezależnie</b> pominięcie budowy jonowej (chlorowodoru) powoduje utratę pół marki).	8×1 m.
<i>d.</i> Za wskazanie spośród struktur z punktu <i>c.</i> dwóch, które odpowiadają otrzymanemu w rzeczywistości analogowi GABA (wskazanie innych izomerów nie jest punktowane; wskazanie więcej, niż dwóch izomerów powoduje przyznanie 0 m. za podpunkt <i>d.</i> ).	2×2 m.
<b>RAZEM</b>	<b>29 m.</b>

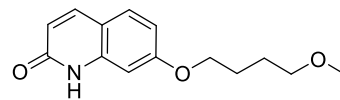
## ROZWIĄZANIE ZADANIA 5



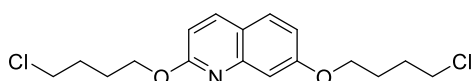
**A**



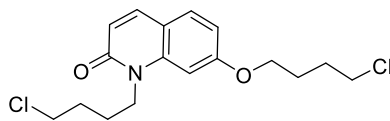
**B**



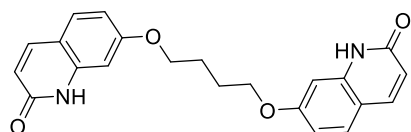
**C**



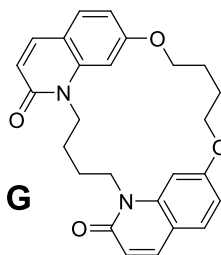
**D**



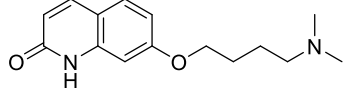
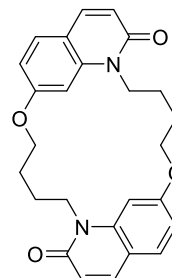
**E**



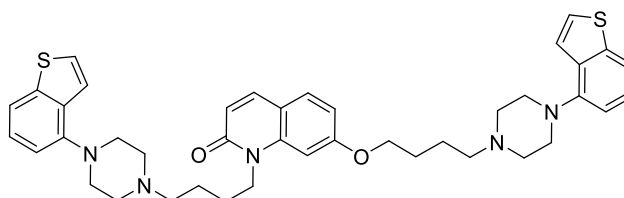
**F**



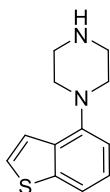
**G**



**H**



**I**



**J**

### Punktacja:

A – 1m, B – 1m, C – 2m, D – 2m, E – 2m, F – 2m, G – 4m, H – 3m, I – 2m, J – 1m.

<b>a.</b> Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków:	
A, B, J	3 × 1 m.
C, D, E, F, I,	5 × 2 m.
G	4 m.
H	3 m.
<b>RAZEM</b>	<b>20 m.</b>