
ETAP III

14.03.2026

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 8:30 – 13:30

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

Kolory związków kobaltu

Chlorek kobaltu(II) od dawna stosowany jest jako atrament sympatyczny służący do ukrywania wiadomości. Zjawisko to wynika z faktu, że różne kompleksy kobaltu(II) mogą wykazywać odmienne barwy w zależności od otoczenia ligandowego jonu centralnego. Roztwór wodny soli kobaltu(II) o niewielkim stężeniu ma barwę **różową**, charakterystyczną dla jonu heksaakwakobaltu(II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, który dla uproszczenia można zapisać jako Co^{2+} .

I. Równowagi kompleksowania w wodnych roztworach soli kobaltu(II)

Kiedy do roztworu Co^{2+} (np. w postaci azotanu(V) dodawany jest stopniowo roztwór zawierający jony Cl^- , wraz ze wzrostem ich stężenia barwa roztworu przybiera początkowo odcień bardziej fioletowy, aby dla bardzo wysokich stężeń Cl^- stać się ostatecznie **intensywnie niebieską**. Zmiany barwy ilustrują zachodzenie kolejnych równowag kompleksowania, prowadzących do powstawania kompleksów o ogólnym wzorze:



W roztworze mogą zatem współistnieć następujące formy, zapisane w sposób ograniczony do ukazania stechiometrii $\text{Co}^{2+}:\text{Cl}^-$: Co^{2+} , CoCl^+ , CoCl_2 , CoCl_3^- oraz CoCl_4^{2-} .

Doświadczalnie stwierdza się ponadto, iż dla jednakowej stechiometrii $\text{Co}^{2+} : \text{Cl}^- = 1:4$, wyznaczone są dwie znacząco różne wartości stałej trwałości, co wskazuje na istnienie w roztworach wodnych dwóch form związku kompleksowego o takiej stechiometrii, oznaczonych dalej jako **A** i **B**.

Jedna z tych form zawiera w swojej sferze koordynacyjnej ligandy dwóch różnych rodzajów, druga natomiast ligandy tylko jednego rodzaju, a zarazem jej struktura przestrzenna nie wykazuje środka symetrii. W obu przypadkach jon kobaltu charakteryzuje się jednak taką samą liczbą niesparowanych elektronów.

Wartości logarytmów dziesiętnych *sumarycznych* stałych tworzenia ($\log \beta$) w warunkach wodnych są następujące:

- $\log \beta_1 = 0,60$ (dla CoCl^+)
- $\log \beta_2 = 0,02$ (dla CoCl_2)
- $\log \beta_3 = -1,71$ (dla CoCl_3^-)
- $\log \beta_4 = -4,51$ (dla formy **A** CoCl_4^{2-}) $\log \beta'_4 = -2,09$ (dla formy **B** CoCl_4^{2-})

Dla form pośrednich obserwuje się tylko pojedyncze wartości stałych trwałości, co wskazuje, że wszystkie te formy mają tylko jedną i wspólną strukturę koordynacyjną.

W obliczeniach należy pominąć współczynniki aktywności. Należy założyć również, że stężenie wody można uznać za stałe i odpowiadające jej aktywności termodynamicznej praktycznie równej jedności. Jon chlorkowy jest ligandem słabszego pola niż cząsteczka wody; oba należą jednak do ligandów słabego pola w szeregu spektrochemicznym, powodujących stosunkowo niewielkie rozszczepienie poziomów d jonu kobaltu(II).

Polecenia:

- a.** (5 m.) Oblicz stopniowe stałe **tworzenia** (K_1, K_2, K_3, K_4, K'_4) na podstawie odpowiednich $\log \beta$.
- b.** (4 m.) Oblicz stałą równowagi K_{AB} przejścia z formy **A** do formy **B** kompleksu zawierającego cztery ligandy chlorkowe. Która z tych form, **A** czy **B**, stanowi więc dominującą formę CoCl_4^{2-} ? Odpowiedź uzasadnij.

II. Dominujące równowagi w wodnych roztworach $\text{Co}^{2+} : \text{Cl}^-$

Uwaga! W obliczeniach w tej części zadania należy uwzględnić istnienie wyłącznie dominującej formy CoCl_4^{2-} .

Do roztworu soli Co^{2+} dodano roztwór soli o anionach chlorkowych (NaCl). W roztworze o całkowitym stężeniu jonów kobaltu $[\text{Co}^{2+}]_{\text{sum}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ustaliła się równowaga kompleksowania, a zmierzone wtedy ustalone równowagowe stężenie *wolnych* jonów chlorkowych wynosiło $[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

- c.** (12 m.) Oblicz ułamki molowe każdego z indywiduów: Co^{2+} , CoCl^+ , CoCl_2 , CoCl_3^- , CoCl_4^{2-} . Oblicz stężenie ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) dominującej w takim roztworze formy kobaltu(II).

- d.** (2 m.) Oblicz początkowe (całkowite) stężenie jonów chlorkowych (NaCl), odpowiadające finalnemu, równowagowemu stężeniu $[\text{Cl}^-] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- e.** (14 m.) Ponownie sporządzono roztwór o całkowitym stężeniu kobaltu $[\text{Co}^{2+}]_{\text{sum}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ale tym razem o znanym całkowitym (początkowym) stężeniu NaCl, odpowiadającym $C_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wiedząc, że część jonów Cl^- uległa związaniu w formach kompleksowych Co(II) i stosując stosowne założenia upraszczające, oblicz finalne, równowagowe stężenie wolnych jonów Cl^- oraz stężenia poszczególnych kompleksowych form kobaltu(II).

III. Barwy związków kompleksowych kobaltu(II)

Jak podano w treści poleceń, dominująca, finalna forma CoCl_4^{2-} jest indywiduum barwy niebieskiej, podczas gdy mniej korzystna termodynamicznie forma o stechiometrii $\text{Co}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:4$ wykazuje barwę różowo-fioletową, natomiast jon heksaakwakobaltu(II) - różową. Barwa różowa wynika z absorpcji światła w zakresie zielonym, a wraz z przesunięciem w stronę fioletu rośnie udział absorpcji w zakresie żółto-pomarańczowym. Z kolei barwa niebieska jest konsekwencją absorpcji promieniowania głównie w zakresie pomarańczowo-czerwonym.

- f.** (2 m.) Odpowiedz, czy roztwór z podpunktu **c.** wykazuje przewagę barwy różowej czy niebieskiej? Odpowiedź uzasadnij.
- g.** (2 m.) Podaj, która z form o stechiometrii CoCl_4^{2-} wykazuje większą przerwę energetyczną, odpowiedzialną za wywołujące barwę przejścia elektronowe? Odpowiedź uzasadnij.
- h.** (7 m.) Na podstawie podanych informacji i podpunktu **g.** zapisz pełne wzory sumaryczne obu form o stechiometrii CoCl_4^{2-} oraz naszkicuj ich strukturę. Wyjaśnij przyczyny istnienia mniejszej przerwy energetycznej w jednej z form kompleksu o stechiometrii $\text{Co}^{2+}:\text{Cl}^- = 1:4$.
- i.** (2 m.) Podaj ile i jakich izomerów ma przejściowy kompleks Co^{2+} zawierający dwa ligandy chlorkowe. Naszkicuj struktury tych izomerów.

ZADANIE 2

Sole nieorganicznych kwasów sulfonowych

Znane są liczne organiczne kwasy sulfonowe, będące pochodnymi kwasu siarkowego(VI), w których grupa $-\text{OH}$ została zastąpiona podstawnikiem alkilowym lub arylowym. To zadanie dotyczy soli nieorganicznych kwasów sulfonowych, w których ligand OH^- zastąpiony jest innym ligandem nieorganicznym.

W wyniku reakcji $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (pirosiarczynu potasu) z azotanem(III) potasu KNO_2 przeprowadzonej w roztworze wodnym w temperaturze 80°C otrzymano dwuwodną sól **A**. Analiza elementarna wykazała zawartość masową potasu, azotu i siarki na poziomie 28,8%, 3,4% i 23,6%. Masa molowa uwodnionej soli **A** wynosi $407,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Polecenia:

- a.* (4 m.) Określ i zapisz wzór soli **A**. Przedstaw stosowne obliczenia jako uzasadnienie.
- b.* (2 m.) Zapisz równanie w formie cząsteczkowej opisanej wyżej reakcji otrzymywania soli **A**.
- c.* (4 m.) Zapisz wzory elektronowe Lewisa anionu pirosiarczynowego oraz anionu soli **A**.
- d.* (2 m) Naszkicuj i opisz budowę przestrzenną anionu soli **A**.

Hydroliza soli **A** w roztworze wodnym o kwasowym odczynie prowadzi do otrzymania bezwodnej soli **B**, w której stosunek liczby moli kationów do anionów wynosi 2:1. Drugim z produktów tej reakcji jest wodorosiarczan(VI) potasu. Sól **B** poddano następnie reakcji z wodorotlenkiem potasu i kwasem hydroksyloamino-O-sulfonowym $\text{H}_2\text{NO-SO}_3\text{H}$ i otrzymano bezwodną sól **C** oraz siarczan(VI) potasu i wodę jako pozostałe produkty reakcji. Zawartość masowa potasu w soli **B** jest nieco wyższa niż 30%, a w soli **C** nieco niższa niż 30%. Możliwe jest otrzymanie potasowej soli **D** zawierającej izomeryczny anion, który w przeciwieństwie do anionu zawartego w soli **C** nie reaguje z benzaldehydem. Sól **D** można utlenić za pomocą chloranu(I) sodu w zasadowym środowisku do żółtej soli **E**, która w wodzie ulega gwałtownemu rozkładowi z wydzielaniem azotu.

- e.* (4 m) Podaj wzór soli **B** oraz zapisz równanie reakcji jej otrzymywania w formie cząsteczkowej.
- f.* (4 m) Podaj wzór soli **C** oraz zapisz równanie reakcji jej otrzymywania w formie cząsteczkowej.
- g.* (5 m) Zapisz wzory elektronowe Lewisa anionów soli **C** i **D**. Czy aniony te mogą występować w postaci izomerów geometrycznych? Odpowiedź uzasadnij.
- h.* (4 m) Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionu soli **E** oraz zapisz równanie reakcji jej otrzymywania w formie jonowej (tj. równanie reakcji utleniania soli **D**).
- i.* (3 m) Zapisz równanie reakcji soli **E** z wodą w formie jonowej.
- j.* (3 m) Zapisz wzór elektronowy Lewisa bicyklicznego bezwodnika kwasu sulfonowego, od którego pochodzi anion soli **A**. Jeden mol tego bezwodnika reaguje z trzema molami wody.

Informacje przydatne do rozwiązania zadania:

Pamiętaj przy zapisywaniu wzorów elektronowych, że atomy siarki w opisanych w zadaniu cząsteczkach i jonach **nie** tworzą wiązań wielokrotnych z atomami tlenu.

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

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; S – 32,07; K – 39,10.

ZADANIE 3

Kwas mrówkowy jako ciekły organiczny nośnik wodoru

Kwas mrówkowy został zaproponowany jako obiecujący związek do magazynowania wodoru (*Liquid Organic Hydrogen Carriers*, LOHC). Związek ten rozkłada się w reakcji katalitycznej dehydrogenacji, wytwarzając H_2 i CO_2 . W tym celu należy kontrolować temperaturę reakcji rozkładu ($T < 60^\circ C$) i stosować odpowiedni katalizator (homo- lub heterogeniczny), co było przedmiotem intensywnych badań. Jednym z najbardziej wydajnych katalizatorów są nanocząstki palladu, immobilizowane (nanoszone) na nośnikach węglowych. Szczególnie aktywny i selektywny jest pallad osadzony na węglu aktywnym (Pd/AC; zawartość Pd: 5–10%_{mas.}). O selektywności reakcji decyduje natura użytego metalu, natomiast za wysoką aktywność jest odpowiedzialna silnie rozwinięta powierzchnia katalizatora.

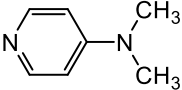
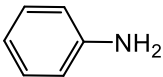
Polecenia:

a. (4 m.) Napisz równanie reakcji syntezy $HCOOH$ z CO_2 i H_2 oraz wyrażenie na stałą równowagi ($T = 298\text{ K}$).

Na podstawie poniższych danych termodynamicznych oblicz wartość stałej równowagi w temperaturze $T = 298\text{ K}$ i sformułuj wniosek dotyczący stopnia odwracalności reakcji w danych warunkach. Reakcja prowadzona jest w reaktorze pod stałym ciśnieniem $p = 1\text{ bar}$.

	$\Delta_{\text{tw}}H^\ominus, \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^\ominus, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$H_2\text{ (g)}$	0	130,68
$CO_2\text{ (g)}$	-393,52	213,80
$HCOOH\text{ (g)}$	-379,10	248,70
$HCOOH\text{ (c)}$	-425,10	131,84

b. (3 m.) Biorąc po uwagę zmodyfikowane warunki reakcji, w których faza gazowa jest w ciągłym kontakcie z wodnym roztworem zasady (**B**) wykonaj stosowne obliczenia, aby ocenić, który z dodatkowych reagentów będzie miał najbardziej korzystny wpływ na bilans termodynamiczny syntezy kwasu mrówkowego. W szczególności należy wyznaczyć zakres wartości pK_b odpowiadający ujemnym wartościom standardowej entalpii swobodnej całego procesu. Zaniedbaj w obliczeniach etap rozpuszczania kwasu mrówkowego w wodzie. Zapisz odpowiednie równanie reakcji oraz wyrażenie na stałą równowagi reakcji.

Zasada (B)	pK_b
H_3C-NH_2	3,34
	4,40
	9,13

Stwierdzono, że rozkład kwasu mrówkowego w temperaturze $T_r = 150^\circ\text{C}$ zachodzi praktycznie nieodwracalnie zgodnie z równaniem kinetycznym I rzędu, a produktami reakcji są CO , CO_2 , H_2 i H_2O (w tych warunkach związki te nie ulegają reakcjom następczym).

Próbkę HCOOH o masie $m = 2,3 \text{ g}$ umieszczono w pustym (tj. opróżnionym z powietrza) naczyniu o objętości $V = 1,5 \text{ dm}^3$. Połowa tej ilości uległa rozkładowi po czasie $t_{1/2} = 25 \text{ min}$. Po pewnym czasie stwierdzono, że ciśnienie w układzie nie ulega zmianie i wówczas naczynie ochłodzono do temperatury $T = -20^\circ\text{C}$, po czym ponownie zmierzono ciśnienie, uzyskując wartość $p = 1,25 \text{ bar}$.

c. (6 m.) Zakładając, że wszystkie produkty gazowe w tych warunkach można traktować jak gazy doskonałe, oblicz stałe szybkości zachodzących reakcji.

Stwierdzono, że rozkład kwasu mrówkowego zachodzi z dużą szybkością i selektywnie z utworzeniem H_2 i CO_2 , w przypadku użycia tzw. katalizatora Pd/AC (5-10%_{mas.} Pd). Do wyznaczenia powierzchni właściwej tego materiału wykorzystano pomiar sorpcji N_2 w temperaturze 77 K w funkcji ciśnienia względnego p/p_0 .

d. (5 m.) Wyznacz pojemność monowarstwy (V_m), przyjmując że proces adsorpcji można opisać równaniem izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera (BET):

$$\frac{p/p_0}{V_{\text{ads}}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (p/p_0)$$

p_0 – prężność pary nasyconej N_2 w temp. 77 K , V_{ads} – objętość zaadsorbowanego N_2 w warunkach STP (STP – *standard temperature and pressure*; w tym zadaniu przyjęto $T = 273,15 \text{ K}$, $p_0 = 1,01325 \text{ bar}$), V_m – objętość monowarstwy N_2 , C – stała izotermy BET.

p/p_0	$V_{\text{ads}} (\text{cm}^3/\text{g STP})$
0,0101	116,9
0,0212	126,6
0,0290	131,4
0,0398	135,6
0,0493	138,7
0,0589	140,7
0,0696	143,0
0,0809	144,8
0,0907	146,2
0,1008	147,7

e. (2 m.) Wiedząc, że objętość molowa N_2 (STP) wynosi $V_{\text{N}_2} = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, oraz powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę N_2 (tzw. przekrój czynny) $\sigma_{\text{N}_2} = 0,162 \text{ nm}^2$, oszacuj wartość powierzchni właściwej badanego katalizatora Pd/AC .

W obliczeniach przyjmij podane wartości: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

$M_{\text{HCOOH}} = 46,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $T_{\text{wz.HCOOH}} = 101^\circ\text{C}$; $K_{a(\text{HCOOH})} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ 1 bar = 10^5 Pa

ZADANIE 4

Izomery, cykloaddycje i synteza alkaloidu

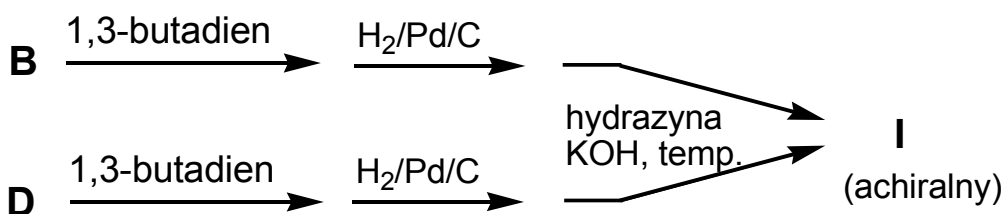
Związki **A**, **B**, **C**, **D** i **E** to izomery o wzorze sumarycznym $C_7H_{10}O$, które zawierają ten sam szkielet węglowy i są dogodnymi substratami w reakcjach cykloaddycji. Jeżeli w **A-E** przeprowadzimy redukcję wszystkich wiązań wielokrotnych, zastępując jednocześnie wiązania węgiel-tlen wiązaniami węgiel-wodór, to uzyskamy węglowodór **X** o masie molowej $98\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, na którego widmie ^{13}C NMR widocznych jest 5 sygnałów. Na podstawie widma ^1H NMR można stwierdzić, że **X** ma tylko jedną grupę $-\text{CH}_3$, a sygnał pochodzący od niej jest dubletem.

Spośród związków **A-E**:

- tylko **A** zawiera grupę hydroksylową;
- tylko **C** jest związkiem chiralnym;
- tylko w przypadku **E** w widmie ^{13}C NMR widocznych jest 5 sygnałów.

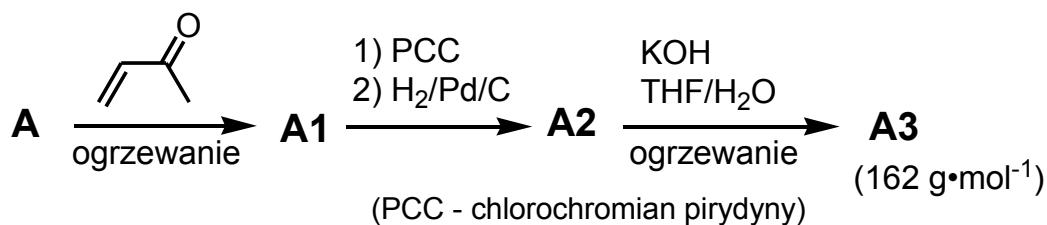
Ponadto wiadomo, że redukcja **A** i **B** wodorem na katalizatorze palladowym, a następnie utlenianie uzyskanych produktów za pomocą CrO_3 w środowisku kwaśnym prowadzi do **F**, który zawiera $65,6\%_{\text{mas}}$ węgla. Natomiast redukcja w powyższych warunkach ($\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$) **C** i **D** pozwala uzyskać produkt **G**, który jest chiralny i nie reaguje z CrO_3/H^+ . Związki **E** i **F** reagują z metanolem (warunki mogą się różnić) w wyniku czego powstaje produkt **H**. Związek (*R*)-**C** poddany działaniu diizopropylamidku litu (LDA) i Me_3SiCl daje tylko chiralny produkt (*R*)-**C1**, który reaguje z akrylanami z utworzeniem pierścienia sześciocząłowego. Natomiast z **D** w wyniku reakcji z Et_2CuLi , a następnie ogrzewania z hydrazyną (NH_2NH_2) w obecności KOH , otrzymano achiralny produkt. Związek **E** jest najmniej trwały i zazwyczaj ulega reakcjom termicznej cykloaddycji typu $[2+2]$.

Związki **B**, **C** i **D** reagują z 1,3-butadienem w wyniku ogrzewania lub katalizy kwasami Lewisa. Produkty takiej cykloaddycji powstałe z użyciem **B** i **D** w wyniku uwodornienia oraz ogrzewania z hydrazyną w obecności KOH prowadzą do tego samego achiralnego produktu **I** (Schemat 1). Natomiast ta sama sekwencja reakcji z użyciem **C** prowadzi do produktu chiralnego, różniącego się położeniem jednego atomu węgla.



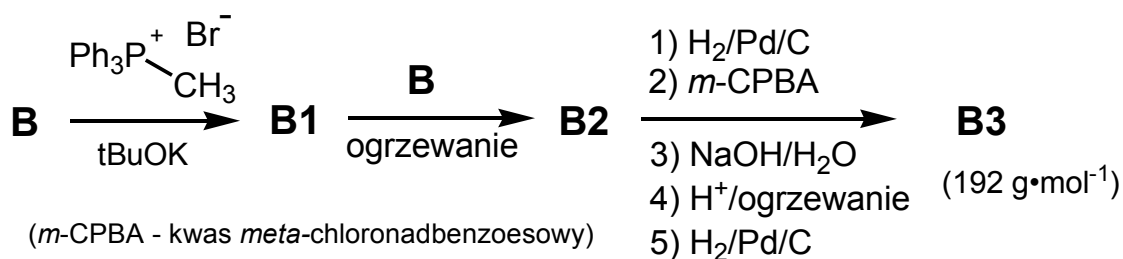
Schemat 1

Związek **A** w wyniku ogrzewania reaguje z ketonem metylowo-winylowym tworząc w przewodzie określony produkt *endo* Dielsa-Aldera (**A1**), natomiast w podobnych warunkach reakcja **A** z 1,3-butadienem nie przebiega. **A1** w wyniku sekwencji reakcji przedstawionych na schemacie 2 przekształcono w **A3** o masie molowej $162\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, który między innymi zawiera jeden pierścień pięciocząłowy. Związki **A1** i **A2** mają tę samą masę molową.



Schemat 2

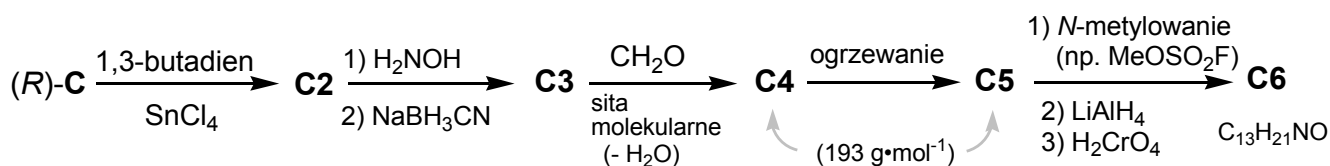
Związek **B** reaguje z odczynnikiem otrzymanym w wyniku działania *t*-BuOK na sól $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{Br}$ tworząc **B1** (schemat 3). Następnie **B** ogrzewany z **B1** prowadzi do powstania [4+2] cykloadduktu **B2**, który w wyniku sekwencji reakcji przedstawionych na schemacie 3 został przekształcony w węglowodór **B3** o masie molowej $192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Możliwe jest powstanie regioizomerów **B2**, jednak oba prowadzą ostatecznie do **B3**. Jeden z możliwych stereoizomerów **B3**, w którym wszystkie atomy wodoru połączone z trzeciorzędowymi atomami węgla w pierścieniach znajdują się po tej samej stronie, wykazuje 7 sygnałów w widmie ^{13}C NMR.



Schemat 3

Synteza alkaloidu

Reakcja (*R*)-**C** z 1,3-butadienem, w której powstaje **C2**, została wykorzystana w syntezie produktu naturalnego **C6** - alkaloidu wyizolowanego z rośliny należącej do rodziny widłakowatych (Schemat 4).



Schemat 4

Wskazówki do syntezy alkaloidu **C6**:

- Produkt **C2** powstaje w reakcji stereo specyficznej, a ponadto, z uwagi na chiralność **C**, również diastereoselektywnej (podejście dienu następuje od mniej zatłoczonej strony (*R*)-**C**). Przyjmijmy, że **C** posiada konfigurację absolutną (*R*), natomiast **C2** nie enolizuje w warunkach tej reakcji.
- Główny stereoizomer **C3** powstaje w wyniku podejścia reduktora (NaBH_3CN) od mniej zatłoczonej strony substratu przy centrum reakcyjnym.
- Związki **C4** i **C5** mają masę molową wynoszącą $193 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- W wyniku ogrzewania **C4** teoretycznie mogą powstać dwa regioizomery: **C5** i **C5'**, w rzeczywistości tworzy się głównie jeden z nich - **C5**.
- LiAlH_4 użyty w końcowej fazie syntezy powoduje rozerwanie wiązania N-O.
- Związek **C6** ma wzór sumaryczny $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ i nie zawiera pierścieni większych niż sześciocłonowe.

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

C – 12,0; H – 1,0; O – 16,0; N – 14,0; P – 31,0 i Br – 79,9.

Polecenie:

a. (100 m.) Podaj wzory strukturalne związków **X**, **A**, **B**, (*R*)-**C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I** oraz **A1-A3**, **B1-B3**, **C1-C6**, **C5'**.

W przypadku struktur związków **C2-C6** uwzględnij konfigurację absolutną wynikającą z użycia (*R*)-**C** oraz stereochemię względną.

W przypadku struktur związków **A1**, **A2**, **A3**, **B2**, **B3**, **I** uwzględnij stereochemię względną.

W przypadku **B2** narysuj jeden możliwy produkt uwzględniając stereospecyficzny przebieg reakcji. Dla **B3** narysuj jeden stereoizomer opisany w treści zadania.

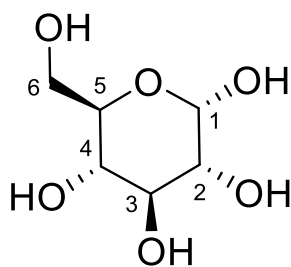
(*R*)-**C** – 1×7 m. X, A, B, D, E – 5×6 m. A1, B3, C5, C6 – 4×5 m. I, A3, B2, C2, – 4×4 m.

F, G, H, A2, B1, C1, C3, C4, C5' – 9×3 m.

ZADANIE 5

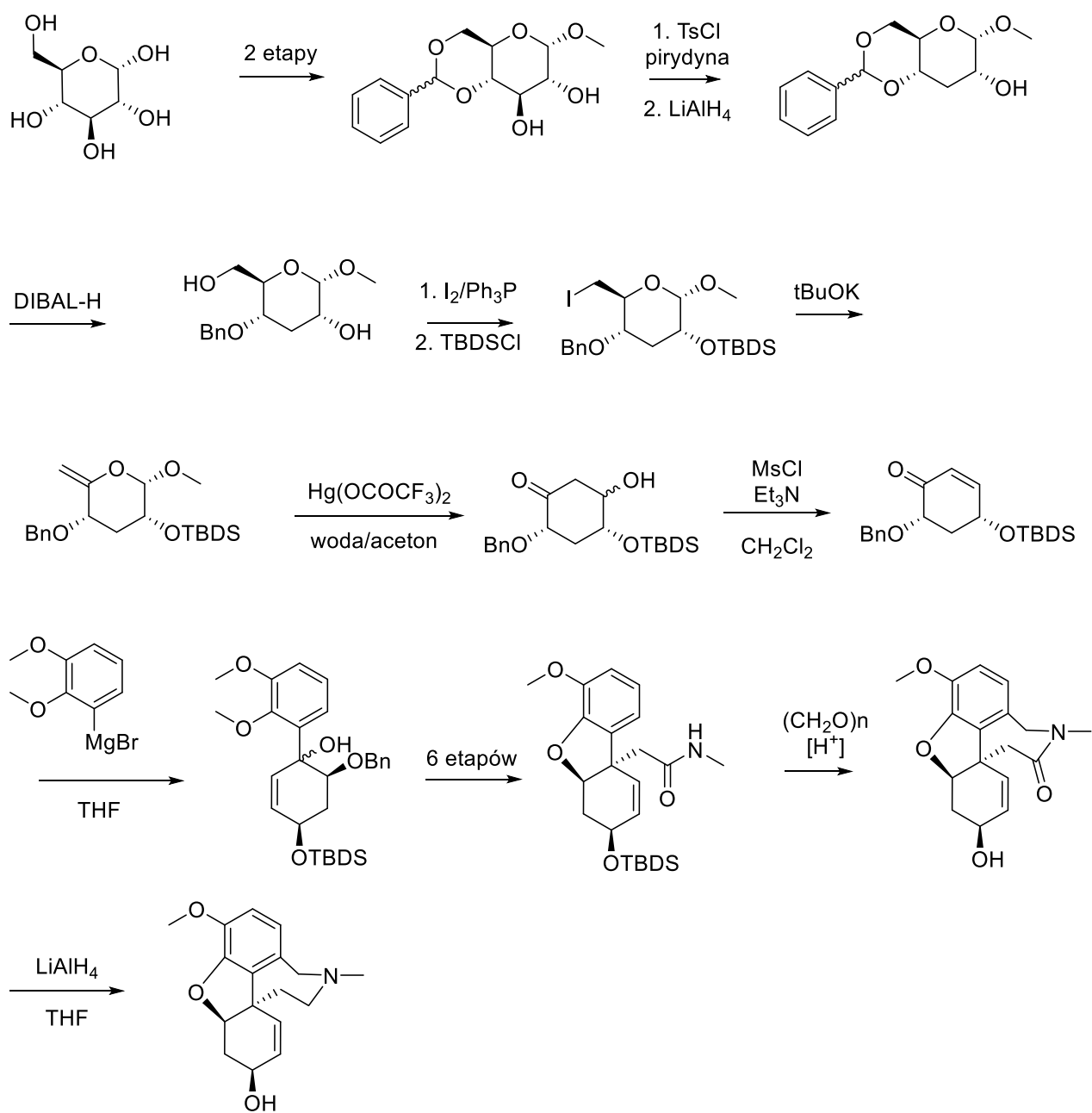
Metamorfozy glukozy

Synteza totalna polega na otrzymaniu związku o bardzo złożonej budowie – najczęściej produktu naturalnego – z łatwo dostępnych substratów. Podejście to ma istotne znaczenie zarówno dla potwierdzania budowy chemicznej związków, jak i dla rozwoju nowych metod i strategii syntetycznych. Glukoza (rysunek 1) jest jednym z najważniejszych surowców wyjściowych w syntezie totalnej, co wynika z jej powszechnej dostępności, niskiej ceny oraz obecności wielu ściśle określonych centrów stereogenicznych.



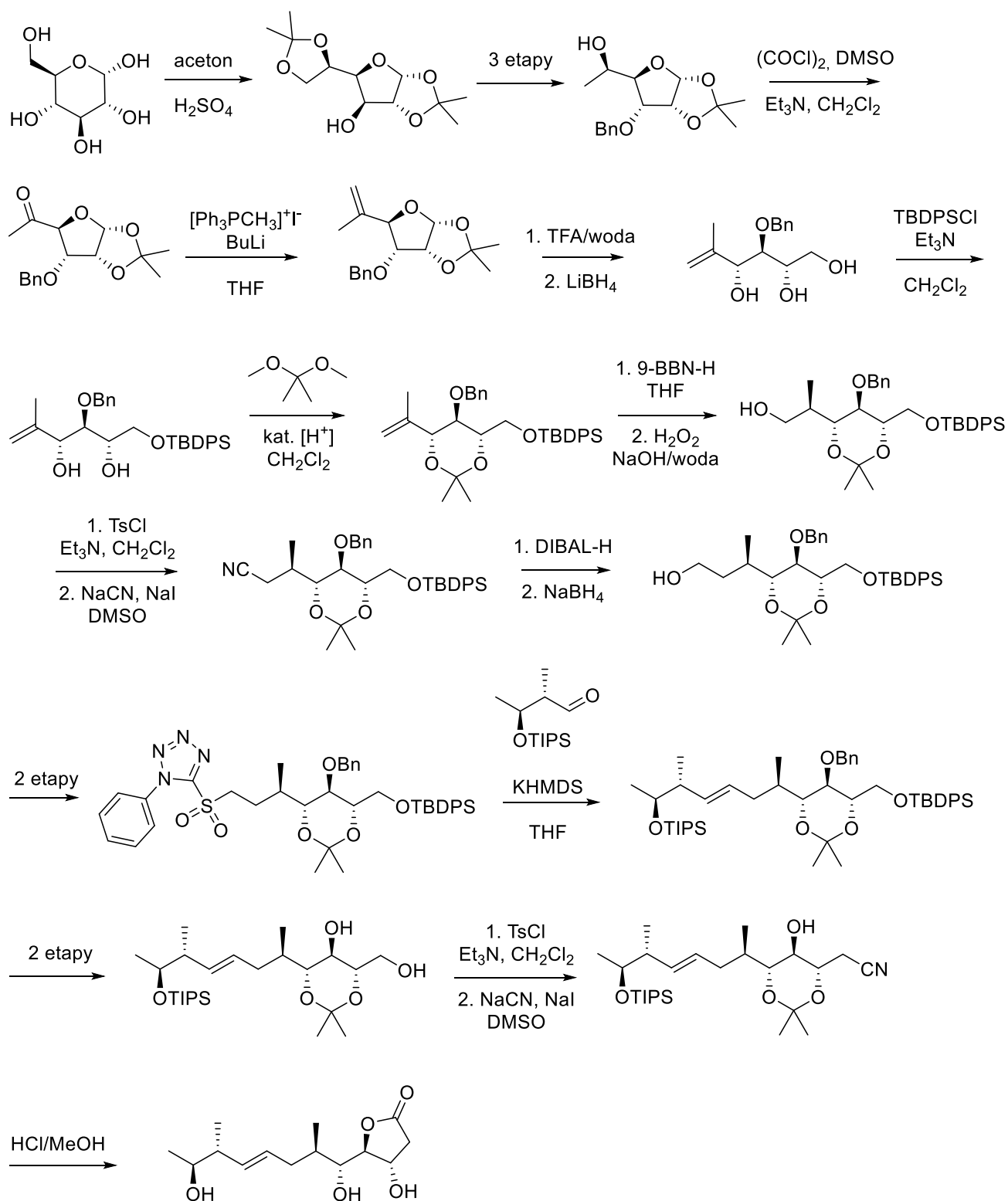
Rysunek 1 Struktura glukozy wraz z przyjętą numeracją.

Wybrane przykłady takich wieloetapowych syntez przedstawiają schematy 1–6.

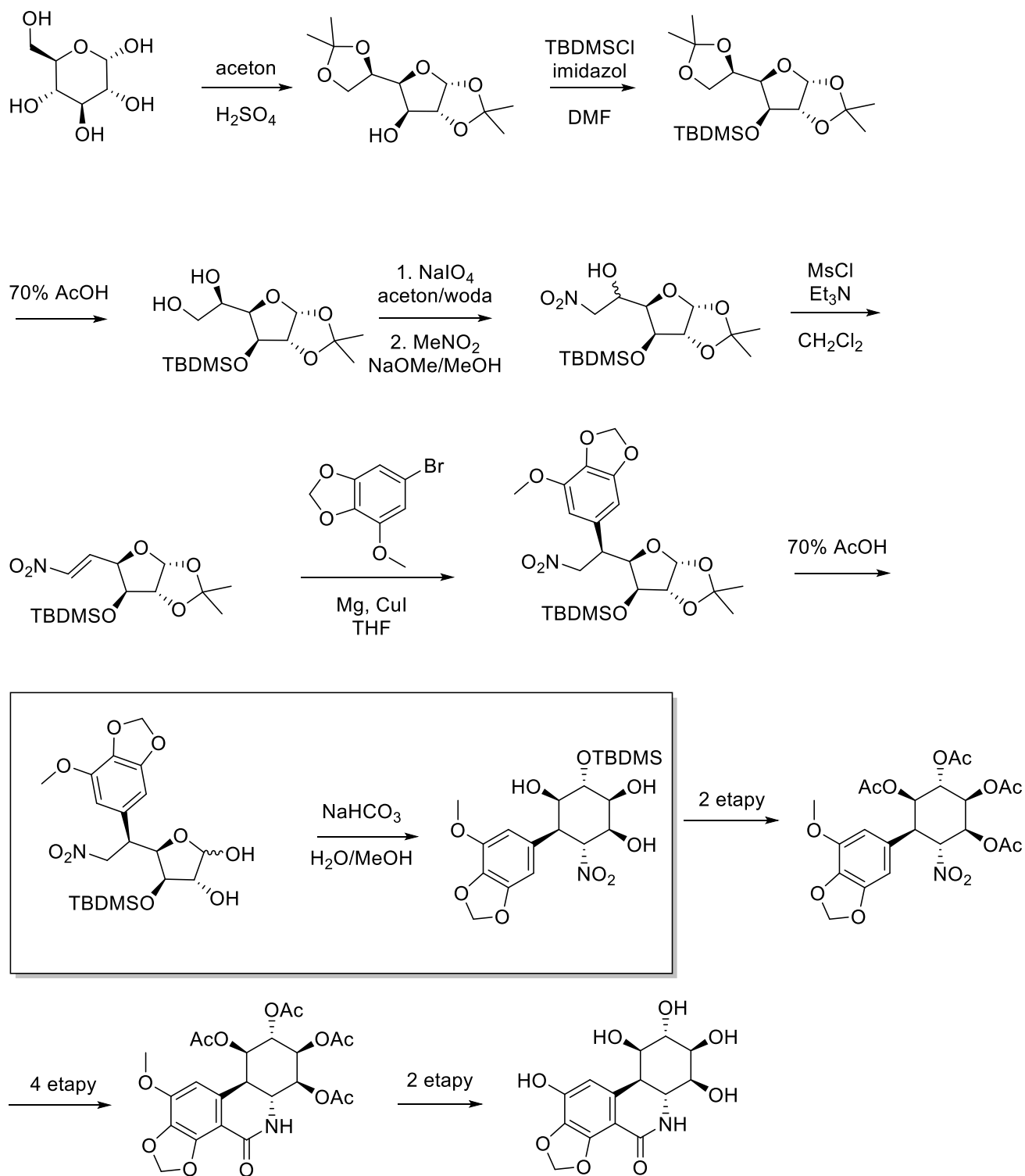


Schemat 3





Schemat 5



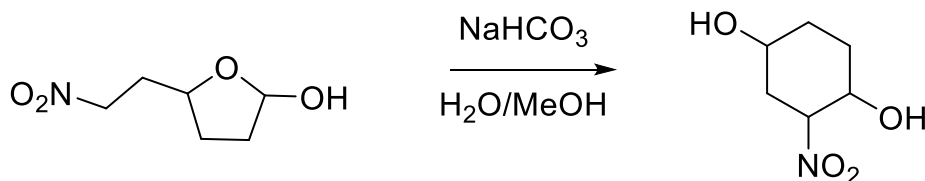
Schemat 6

Polecenia:

a. (24 m.) Na załączonych w karcie odpowiedzi strukturach **zaznacz**, które atomy węgla w otrzymanych związkach pochodzą z glukozy. Podaj ich numery według numeracji węgli w glukozie (rysunek 1).

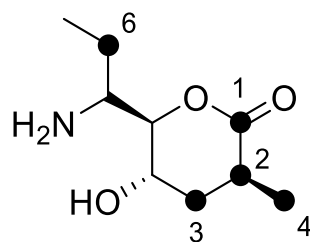
6×4 m. (dla każdej struktury 2 m. za w pełni poprawne zaznaczenie węgli + 2 m. za w pełni poprawną numerację).

b. (6 m.) Na przykładzie poniższego przekształcenia zaproponuj przebieg reakcji zaznaczonej ramką na schemacie 6.



Uwagi i informacje dodatkowe:

- Odpowiedzi na polecenie **a.** proszę podawać w takiej formie, jak na poniższym przykładzie:



- Na schematach 1–6 niektóre przekształcenia (np. zmiany grup zabezpieczających) zostały ograniczone do podania ilości etapów. W produktach tak przedstawionych przekształceń nie następują istotne zmiany w głównym szkielecie węglowym lub w sposobie jego przedstawienia (np. orientacja pierścieni, konformacje, aspekty stereochemiczne).
- W poleceniu **b.** dyskutowana reakcja jest przekształceniem pierścienia heterocyklicznego do karbocyklicznego. Kluczowe dla pozytywnej oceny jest wyjaśnienie na schemacie mechanizmu reakcji lub opisowo, w jaki sposób taka przemiana zachodzi, przedstawienie związków pośrednich oraz rola odpowiednich odczynników. Aspekty stereochemiczne tych reakcji można zaniedbać.

W przypadku zdecydowania się na formę opisową, prosimy o staranne i czytelne pisanie.

- Wyjaśnienie niektórych skrótów nazw grup funkcyjnych, podstawników i odczynników stosowanych na schematach (**znajomość pozostałych nie jest konieczna do rozwiązania zadania**):

Ms – grupa mesylowa, Bn grupa benzyłowa, Cbz: benzyloksykarbonyłowa

TBDMS, TBDPS, TIPS, TBS, grupy zabezpieczające typu eterów sililowych



ETAP III

14.03.2026

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.

$$\log \beta_1 = 0,60 \rightarrow \beta_1 = 10^{0,60} \approx 3,981$$

$$\log \beta_2 = 0,02 \rightarrow \beta_2 = 10^{0,02} \approx 1,047$$

$$\log \beta_3 = -1,71 \rightarrow \beta_3 = 10^{-1,71} \approx 0,0195$$

$$\log \beta_4 = -4,41 \rightarrow \beta_4 = 10^{-4,41} \approx 3,09 \cdot 10^{-5}$$

$$\log \beta'_4 = -2,09 \rightarrow \beta'_4 = 10^{-2,09} \approx 8,13 \cdot 10^{-3}$$

Stałe stopniowe:

$$K_1 = \beta_1 = \mathbf{3,98}$$

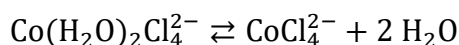
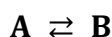
$$K_2 = \beta_2 / \beta_1 = 1,047 / 3,981 = \mathbf{0,263}$$

$$K_3 = \beta_3 / \beta_2 = 0,0195 / 1,047 = \mathbf{0,0186}$$

$$K_4 = \beta_4 / \beta_3 = 3,09 \cdot 10^{-5} / 0,0195 = \mathbf{0,00158}$$

$$K'_4 = \beta'_4 / \beta_3 = 8,13 \cdot 10^{-3} / 0,0195 = \mathbf{0,417}$$

b. Zapis przejścia między formami:



Stała przejścia między formami wynosi:

$$K_{AB} = [\text{B}]/[\text{A}] = \beta'_4 / \beta_4 = K'_4 / K_4 = \mathbf{263}$$

Oznacza to, iż forma **B** (CoCl_4^{2-}) jest formą dominującą, ponieważ tak zdefiniowana stała przyjmuje dużą wartość.

Uzasadnienie można też oprzeć na pojedynczych wartościach sumarycznych oraz stopniowych stałych tworzenia, tzn. samo porównanie wartości β'_4 oraz β_4 , a także K'_4 oraz K_4 wskazuje, iż forma **B** jest bardziej korzystna i tym samym dominująca względem formy **A**. Wartości stałych β'_4 oraz K'_4 dla formy **B** są większe.

c. Stężenie wolnego ligandu wynosi $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$x_{\text{Co}^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta'_4[\text{Cl}^-]^4} = \frac{1}{6,056} = 0,165$$

$$x_{\text{CoCl}^+} = \frac{\beta_1[\text{Cl}^-]}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta'_4[\text{Cl}^-]^4} = \frac{3,981}{6,056} = 0,657$$

$$x_{\text{CoCl}_2} = \frac{\beta_2[\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta'_4[\text{Cl}^-]^4} = \frac{1,047}{6,056} = 0,173$$

$$x_{\text{CoCl}_3^-} = \frac{\beta_3[\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta'_4[\text{Cl}^-]^4} = \frac{0,0195}{6,056} = 3,23 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{\text{CoCl}_4^{2-}} = \frac{\beta'_4[\text{Cl}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta'_4[\text{Cl}^-]^4} = \frac{8,13 \cdot 10^{-3}}{6,056} = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

W roztworze tym zdecydowanie dominuje (niemalże 66%) forma CoCl^+ .

$$C_{\text{CoCl}^+} = x_{\text{CoCl}^+} \cdot [\text{Co}]_{\text{sum}} = 0,657 \cdot 0,01 = 6,57 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

d. Początkowe stężenie jonów chlorkowych jest sumą stężenia wolnych jonów chlorkowych oraz odpowiednio przemnożonych przez współczynniki stechiometryczne stężeń poszczególnych kompleksów.

$$\begin{aligned} C_{\text{Cl}^-} &= [\text{Cl}^-] + \sum x_{\text{CoCl}_n^{2-n}} \cdot [\text{Co}]_{\text{sum}} \cdot n = \\ &= 1 + 0,01 \cdot (0,657 \cdot 1 + 0,173 \cdot 2 + 3,23 \cdot 10^{-3} \cdot 3 + 1,34 \cdot 10^{-6} \cdot 4) = \\ &\approx 1,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{aligned}$$

e. Stężenie początkowe (całkowite) jonów chlorkowych jest tym razem ponad 10 razy *mniejsze*, niż w przypadku roztworu rozważanego w podpunkcie c. (gdzie wynosiło ono ok. 1,01 M). Już w tamtym roztworze zdecydowanie dominującą formą była CoCl^+ , zaś stężenie formy CoCl_2 było porównywalne ze stężeniem Co^{2+} . Można tym samym przypuszczać, że w obecnie rozważanym roztworze ułamek molowy formy CoCl_2 będzie mniejszy, a dominującymi indywiduami będą Co^{2+} oraz CoCl^+ .

$$x_{\text{Co}^{2+}} + x_{\text{CoCl}^+} \approx 1$$

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}^-} - x_{\text{CoCl}^+} \cdot [\text{Co}]_{\text{sum}} = 0,1 - x_{\text{CoCl}^+} \cdot 0,01$$

$$x_{\text{CoCl}^+} \approx \frac{\beta_1[\text{Cl}^-]}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-]} = \frac{\beta_1(0,1 - x_{\text{CoCl}^+} \cdot 0,01)}{1 + \beta_1(0,1 - x_{\text{CoCl}^+} \cdot 0,01)}$$

$$(x_{\text{CoCl}^+})^2 \cdot \beta_1 \cdot [\text{Co}]_{\text{sum}} - x_{\text{CoCl}^+} \cdot (1 + \beta_1 \cdot C_{\text{Cl}^-} + \beta_1 \cdot [\text{Co}]_{\text{sum}}) + \beta_1 \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0$$

$$(x_{\text{CoCl}^+})^2 \cdot 3,981 \cdot 0,01 - x_{\text{CoCl}^+} \cdot (1 + 3,981 \cdot 0,1 + 3,981 \cdot 0,01) + 3,981 \cdot 0,1 = 0$$

Rozwiązując równanie kwadratowe i biorąc pod uwagę tylko pierwiastek zachowujący sens fizyczny, otrzymujemy:

$$x_{\text{CoCl}^+} = 0,279$$

Tym samym, zgodnie z początkowym założeniem:

$$x_{\text{Co}^{2+}} = 1 - x_{\text{CoCl}^+} = 0,721$$

Stężenia wynoszą więc:

$$[\text{Co}^{2+}] = 7,21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{CoCl}^+] = 2,79 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1 - x_{\text{CoCl}^+} \cdot 0,01 = 0,0972 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

(Można też do rozwiązania podejść od strony ligandu, rozwiązując równanie powiązane z jego wolną formą, a dopiero następnie przejść do ułamków molowych/stężeń form kobaltu – każde poprawne rozwiązanie jest w pełni akceptowalne.)

Poprawność założenia $x_{\text{Co}^{2+}} + x_{\text{CoCl}^+} \approx 1$ można sprawdzić, używając otrzymane stężenie wolnych jonów chlorkowych (0,0972 M) oraz korzystając z pełnych wyrażeń na ułamki molowe poszczególnych kompleksów – z czego wystarczy sprawdzenie ułamka molowego formy CoCl_2 (ułamki molowe form wyższych przy danym stężeniu jonów chlorkowych z pewnością będą mniejsze).

$$\begin{aligned} x_{\text{CoCl}_2} &= \frac{\beta_2[\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4'[\text{Cl}^-]^4} = \\ &= \frac{1,047 \cdot 0,0972^2}{1 + 3,981 \cdot 0,0972 + 1,047 \cdot 0,0972^2 + 0,0195 \cdot 0,0972^3 + 8,13 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0972^4} = \\ &= 7,08 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Jak widać, zawartość formy CoCl_2 przy zadanym wolnym stężeniu jonów chlorkowych byłaby poniżej 1%, stąd przyjęte założenie o dominacji Co^{2+} oraz CoCl^+ jest słuszne.

Ścisłejsze rozwiązanie dla porównania: wolne stężenie jonów chlorkowych wynosiłoby 0,0971 M, $[\text{Co}^{2+}] \approx 7,16 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{CoCl}^+] \approx 2,77 \cdot 10^{-3}$ M oraz $[\text{CoCl}_2] \approx 7,1 \cdot 10^{-5}$ M. Stężenia wyższych form są mniejsze niż obrana dokładność zapisu.

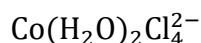
f. Ułamek molowy formy niebieskiej ($x_{\text{CoCl}_4^{2-}}$) wynosi zaledwie $1,34 \cdot 10^{-6}$, w związku z tym roztwór zdecydowanie charakteryzuje się barwą **różową** (lub fioletowo-różową).

g. Większą przerwę energetyczną wykazuje forma mniej korzystna termodynamicznie (zgodnie z treścią polecenia jest to forma **A**; związek barwy różowo-fioletowej) – absorbuje bowiem światło o **większej energii** (zielone, w porównaniu do pomarańczowo-czerwonego w przypadku formy **B**).

Krótsza długość fali to większa częstotliwość, a tym samym większa energia zgodnie z relacją:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu, \text{ gdzie } \lambda \text{ to długość fali, a } \nu \text{ to częstotliwość.}$$

h. Obie formy różnią się strukturą przestrzenną. Z informacji podanych w treści zadania wynika, że jedna z form zawiera w swojej sferze koordynacyjnej dwa różne typy ligandów, natomiast druga zbudowana jest wyłącznie z ligandów jednego rodzaju. Ponieważ w roztworze wodnym oprócz jonów chlorkowych obecne są cząsteczki wody, pierwsza z form musi być kompleksem mieszanym zawierającym zarówno ligandy chlorkowe, jak i wodne. Naturalną strukturą dla takiego kompleksu jest kompleks sześciokoordynacyjny, czyli **oktaedryczny**, o wzorze:

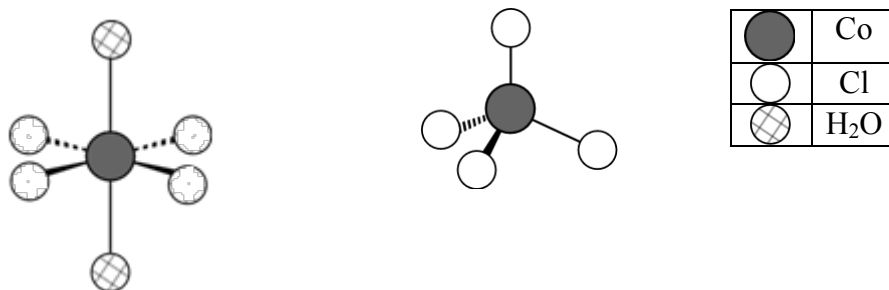


Druga forma zawiera wyłącznie ligandy chlorkowe i ma wzór:



Z treści zadania wynika również, że w obu formach jon kobaltu posiada taką samą liczbę niesparowanych elektronów. Ponieważ zarówno jon chlorkowy, jak i cząsteczka wody są ligandami słabego pola w szeregu spektrochemicznym, powodują niewielkie rozszczepienie poziomów d jonu Co^{2+} co sprzyja powstawaniu kompleksów wysokospinowych. Dla jonu kobaltu(II) o konfiguracji d^7 oznacza to obecność trzech niesparowanych elektronów. Taka liczba niesparowanych elektronów jest charakterystyczna dla kompleksów oktaedrycznych i tetraedrycznych. Geometria kwadratowo-płaska prowadzi natomiast do znacznie silniejszego rozszczepienia poziomów d wynikającego z samej symetrii pola ligandowego, co sprzyja konfiguracjom niskospinowym i prowadzi do innej liczby niesparowanych elektronów (w tym przypadku jednego). Ponadto z treści zadania wynika, iż rozważany kompleks nie posiada środka symetrii. Geometria kwadratowo-płaska taki środek symetrii posiada, natomiast tetraedryczna – nie. W konsekwencji geometria kwadratowo-płaska nie jest zgodna z informacjami podanymi w treści zadania, a druga forma musi mieć geometrię **tetraedryczną**.

Mniej korzystna forma **A** to zatem kompleks oktaedryczny o wzorze $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^{2-}$, natomiast forma **B** (niebieska, korzystniejsza termodynamicznie) to tetraedryczny kompleks CoCl_4^{2-} .

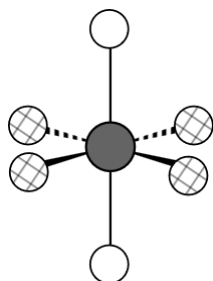


Zmniejszenie przerwy energetycznej w tetraedrycznym kompleksie CoCl_4^{2-} w porównaniu z kompleksem $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^{2-}$ wynika przede wszystkim ze zmiany geometrii koordynacyjnej. Przejście z geometrii oktaedrycznej do tetraedrycznej prowadzi do istotnego zmniejszenia rozszczepienia poziomów d ; dla tego samego jonu metalu i tych samych ligandów zachodzi zależność $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$.

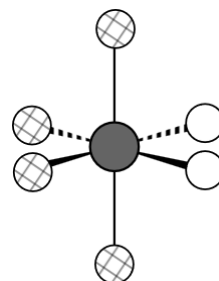
W rozważanym przypadku kompleksy nie zawierają jednak identycznych ligandów, lecz zmiana ta działa w tym samym kierunku. W kompleksie tetraedrycznym obecne są wyłącznie ligandy chlorkowe, natomiast w kompleksie oktaedrycznym część miejsc koordynacyjnych zajmują cząsteczki wody. Ponieważ cząsteczka wody jest ligandem silniejszego pola niż jon chlorkowy, obecność wody powoduje większe rozszczepienie poziomów d w kompleksie oktaedrycznym, co dodatkowo zwiększa różnicę energii między poziomami.

- i. Zgodnie z treścią zadania, formy pośrednie należą do tej samej rodziny struktur koordynacyjnych, co oznacza, iż posiadają tę samą liczbę koordynacyjną. W roztworze wodnym oprócz jonów chlorkowych w sferze koordynacyjnej jonu kobaltu obecne są również cząsteczki wody. Kompleks przejściowy zawierający dwa ligandy chlorkowe ma więc wzór $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ i geometrię oktaedryczną.

Kompleksy oktaedryczne typu MX_4Y_2 mogą występować jako **dwa** izomery geometryczne: **cis**, w którym ligandy chlorkowe znajdują się obok siebie, oraz **trans**, w którym leżą naprzeciw siebie. Zatem kompleksy te mają dwa izomery geometryczne: cis i trans.



trans



cis

Punktacja:

a. Za poprawne obliczenie wartości stopniowych stałych tworzenia.	5×1 m.
b. Za poprawne obliczenie stałej przejścia.	1 m.
Za poprawne wskazanie dominującej formy.	2 m.
Za poprawne uzasadnienie.	1 m.
c. Za poprawne obliczenie ułamków molowych.	5×2 m.
Za poprawne obliczenie stężenia dominującej formy.	2 m.
d. Za poprawne obliczenie stężenia całkowitego jonów chlorkowych.	2 m.
e. Za przyjęcie poprawnych założeń upraszczających.	2 m.
Za poprawne obliczenie stężenia jonów kobaltu.	4 – 3 – 2 – 1 m.
Za poprawne obliczenie stężenia CoCl^+ .	4 – 3 – 2 – 1 m.
Za poprawne obliczenie stężenia wolnych jonów chlorkowych.	4 – 3 – 2 – 1 m.
f. Za poprawną odpowiedź.	1 m.
Za poprawne uzasadnienie.	1 m.
g. Za poprawną odpowiedź.	1 m.
Za poprawne uzasadnienie.	1 m.
h. Za poprawne wzory sumaryczne obu form.	2×1 m.
Za podanie poprawnych struktur i ich narysowanie.	2×2 m.
Za poprawne wyjaśnienie,	1 m.
i. Z podanie ilości izomerów i ich narysowanie.	2 – 1 m.
RAZEM	50 m.

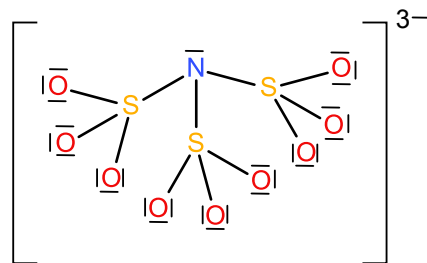
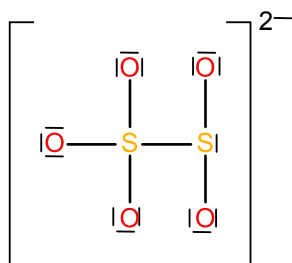
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Wzór soli **A**: $\text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

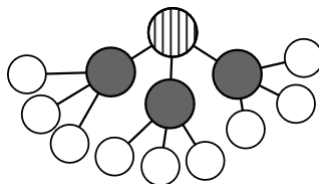
Z treści zadania wynika, że sól **A** jest hydratem o wzorze $\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i zawiera potas, siarkę, azot, tlen i wodór. Nie została podana procentowa zawartość tlenu ani wodoru, ale ze względu na fakt, że w substratach reakcji nie ma związków zawierających wodór, można przypuszczać, że bezwodna sól **X** nie zawiera wodoru i zawartość tlenu można z dobrym przybliżeniem obliczyć przez odjęcie zawartości azotu, siarki i potasu od 100%. Następnie masową zawartość procentową pierwiastków można przeliczyć na stosunki molowe. $\text{K} : \text{N} : \text{S} : \text{O} = 28,8 / 39,10 : 3,4 / 14,01 : 23,6 / 32,07 : 44,2 / 16,00 = 0,7365 : 0,2427 : 0,7359 : 2,7625 = 3,0 : 1,0 : 3,0 : 11,4$. Ponieważ zawartość tlenu jest nieco zawyżona (zawiera również zawartość wodoru), można ją zaokrąglić do 11, co wraz z informacją o masie molowej soli **A** daje wzór sumaryczny $\text{K}_3\text{NS}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Biorąc pod uwagę, że zadanie dotyczy soli kwasów sulfonowych możemy wzór zapisać jako $\text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b. $2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{aq}) + \text{KNO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{c}) \rightarrow \text{K}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{K}_2\text{SO}_3(\text{aq})$

c. Wzory elektronowe Lewisa:



d. Rysunek budowy przestrzennej (N – kulka zakreskowana, O – kulka biała; S – kulka szara):

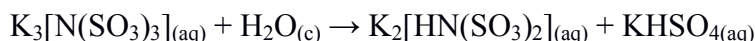


Otoczenie atomu azotu jest w kształcie piramidy o podstawie trójkąta a otoczenie atomów siarki jest zdeformowane tetraedryczne.

e. Wzór soli **B**: $\text{K}_2[\text{HN}(\text{SO}_3)_2]$

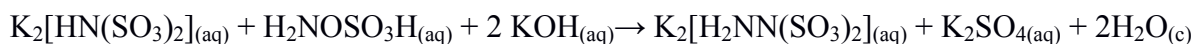
Hydroliza soli **A** prowadzi do odszczepienia jednego ligandu SO_3^{2-} i przyłączenia ligandu H^+ do anionu $\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}$. Dodatkowo następuje redukcja azotu w anionie i utlenienie siarki w odszczepionym ligandzie.

Równanie reakcji otrzymywania soli **B** w formie jonowej:

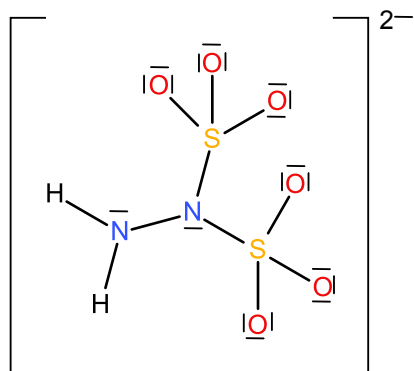


f. Wzór soli **C**: $\text{K}_2[\text{H}_2\text{NN}(\text{SO}_3)_2]$

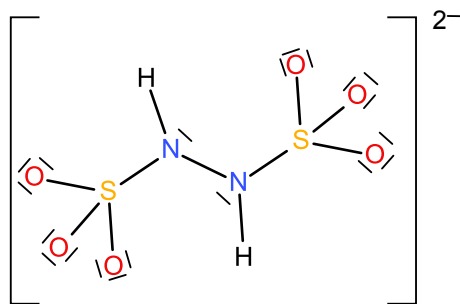
Równanie reakcji otrzymywania soli **C**:



g. Wzory elektronowe Lewisa anionów soli **C** i **D**:



C

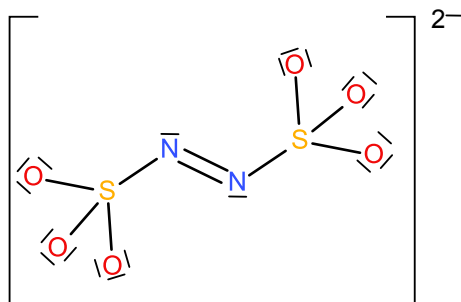


D

Nie, aniony te nie występują w postaci izomerów geometrycznych ze względu na swobodną rotację wokół wiązań N–N. Aniony soli **C** i **D** są anionami kwasów sulfonowych wywodzącymi się od hydrazyny, a aniony soli **A** i **B** od anionami kwasów wywodzącymi się od amoniaku.

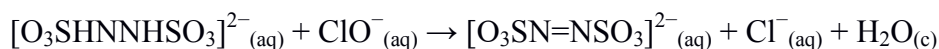
h. Sól **E** zawiera ugrupowanie diazowe –N=N–, o czym świadczą jej żółte zabarwienie i gwałtowny rozkład w wodzie z wydzielaniem gazu (N₂).

Wzór Lewisa anionu:

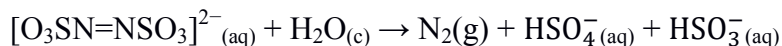


Anion tej soli wykazuje izomerię geometryczną (izomery cis i trans).

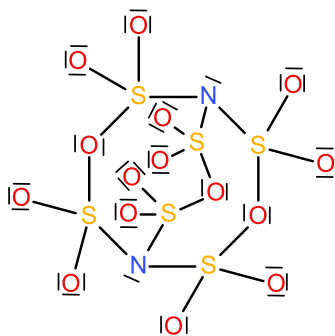
Reakcja otrzymywania soli **E** w formie jonowej (reakcję prowadzi się w małej ilości wody, żeby uniknąć rozkładu powstającej soli; wydajność reakcji w granicach 80-90%):



i. Równanie reakcji soli **E** w wodą w formie jonowej:



j. Wzór Lewisa bezwodnika kwasu (co ciekawe ze względu na naprężenia w tej cząsteczce atomy azotu wykazują koordynację praktycznie płaską trójkątną):

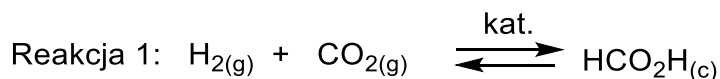


Punktacja:

<i>a.</i> Za poprawny wzór sumaryczny soli A . Za poprawne uzasadnienie.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>b.</i> Za poprawną reakcję w formie cząsteczkowej z uzgodnionymi współczynnikami stechiometrycznymi.	2 – 1 – 0 m.
<i>c.</i> Za poprawne wzory Lewisa anionów.	2 × (2 – 1 – 0) m.
<i>d.</i> Za poprawny szkic i opis budowy przestrzennej anionu soli A .	2 – 1 – 0 m.
<i>e.</i> Za poprawny wzór soli B . Za poprawne równanie reakcji syntezy soli B w formie cząsteczkowej.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>f.</i> Za poprawny wzór soli C . Za poprawne równanie reakcji syntezy soli C w formie cząsteczkowej.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>g.</i> Za poprawne wzory Lewisa anionów. Za poprawną odpowiedź z uzasadnieniem.	2 × (2 – 1 – 0) m. 1 – 0 m.
<i>h.</i> Za poprawny wzór Lewisa anionu soli E . Za poprawne równanie reakcji syntezy soli E w formie jonowej.	2 – 1 – 0 m. 2 – 1 – 0 m.
<i>i.</i> Za poprawne równanie reakcji soli E z wodą w formie jonowej.	3 – 2 – 1 – 0 m.
<i>j.</i> Za poprawny wzór elektronowy bezwodnika kwasu.	3 – 2 – 1 – 0 m.
RAZEM	35 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Równanie reakcji:



Odpowiednia stała równowagi:

$$K_1 = \frac{p_0^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}$$

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

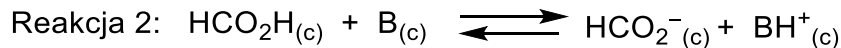
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G^\ominus &= \Delta_{\text{r}}H^\ominus - T\Delta_{\text{r}}S^\ominus = \\ &= \Delta_{\text{tw}}H^\ominus(\text{HCOOH}_{(\text{c})}) - \Delta_{\text{tw}}H^\ominus(\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta_{\text{tw}}H^\ominus(\text{H}_{2(\text{g})}) - T(S^\ominus(\text{HCOOH}_{(\text{c})}) - S^\ominus(\text{CO}_{2(\text{g})}) - S^\ominus(\text{H}_{2(\text{g})})) = \\ &= -31,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-212,64 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -31,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 63,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 31,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_1 (T = 298 \text{ K}) = \exp(-\Delta_{\text{r}}G^\ominus / RT) = 2,7 \cdot 10^{-6}$$

Bardzo mała wartość stałej równowagi K_1 oznacza, że uwodornienie CO_2 z utworzeniem HCOOH nie jest efektywne w podanej temperaturze.

b.

Jeżeli do układu zostanie wprowadzona zasada, to może nastąpić reakcja zobojętnienia.



Wyrażenie na stałą równowagi:

$$K_2 = \frac{[\text{HCOO}^{-}][\text{BH}^{+}]}{[\text{HCOOH}][\text{B}]}$$

Można przyjąć, że sumaryczny proces będzie termodynamicznie korzystny, jeśli

$$\Delta_{\text{r}}G^\ominus = \Delta_{\text{r}1}G^\ominus + \Delta_{\text{r}2}G^\ominus < 0, \text{ czyli } \Delta_{\text{r}2}G^\ominus < -\Delta_{\text{r}1}G^\ominus$$

$$\Delta_{\text{r}2}G^\ominus < -31,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Wyrażenie na stałą równowagi możemy zapisać w zmodyfikowanej formie:

$$K_2 = \frac{[\text{HCOO}^{-}][\text{H}^{+}][\text{BH}^{+}]}{[\text{HCOOH}][\text{B}][\text{H}^{+}]} = \frac{K_a K_b}{K_w} = \exp(-\Delta_{\text{r}2}G^\ominus / RT)$$

Po przekształceniach i podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy warunek:

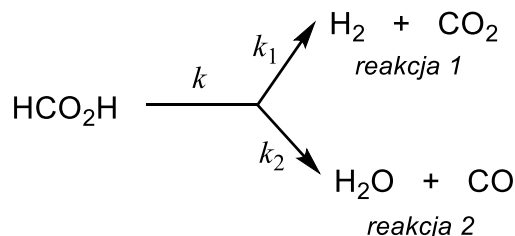
$$\frac{K_a K_b}{K_w} > \exp(31790 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}))$$

$$K_b > 2,08 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{i odpowiednio } \text{p}K_b < 4,68$$

Z tego wynika, że metyloamina i 4-(dimetyloamino)pirydyna są dostatecznie silnymi zasadami, aby spowodować obniżenie standardowej entalpii swobodnej sumarycznego procesu do wartości ujemnej, co daje potencjalnie możliwość zdecydowanej poprawy jego efektywności. Jednak w przypadku drugiego ze związków różnica jego $\text{p}K_b$ i wartości progowej jest mała.

c. Ze wzorów produktów wynika, że zachodzą dwie reakcje równoległe:



Na podstawie podanej wartości czasu połowicznego przereagowania kwasu mrówkowego można bezpośrednio obliczyć wartość ogólnej (sumarycznej) stałej szybkości reakcji rozkładu

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 0,0277 \text{ min}^{-1}$$

Na podstawie podanej masy próbki HCOOH obliczamy:

$$n_{\text{HCOOH}} = 0,050 \text{ mol}$$

Z kolei na podstawie wartości p , V , T obliczamy liczbę moli gazowych produktów, tj. H_2 , CO i CO_2 po zakończeniu reakcji (można przyjąć, że H_2O w podanych warunkach występuje wyłącznie w fazie stałej).
 $n = pV/RT = 0,0891 \text{ mol}$.

Na podstawie równań obu reakcji równoległych można napisać warunek:

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{k_1}{k_2}$$

Ponadto: $n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} = n$

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = n_{\text{HCOOH}}$$

Zatem: $n_{\text{H}_2} = n - n_{\text{HCOOH}} = 0,0391 \text{ mol}$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,0391 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}} = 0,0109 \text{ mol}$$

Wykorzystując wyniki tych obliczeń zapisujemy układ równań:

$$\frac{k_1}{k_2} = 3,587$$

$$k_1 + k_2 = 0,0277$$

Rozwiązanie prowadzi do wartości poszukiwanych stałych szybkości reakcji równoległych:

$$k_1 = 0,0217 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0060 \text{ min}^{-1}$$

d. Równanie izotermi BET

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (p/p_0)$$

można przedstawić w następującej formie:

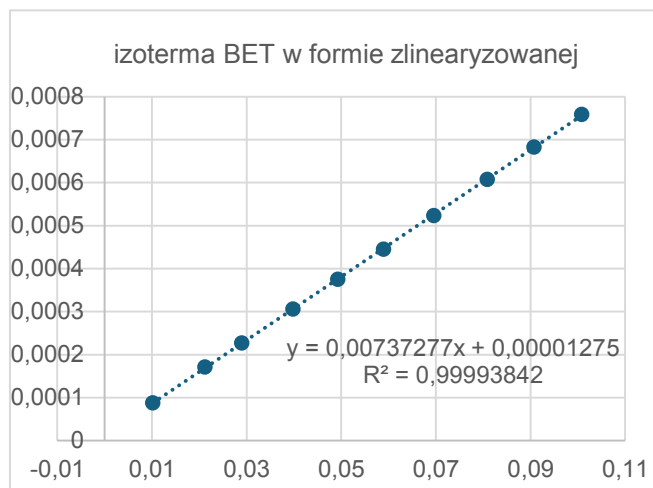
$$y = A + Bx, \text{ gdzie}$$

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = y; \quad \frac{1}{V_m C} = A; \quad \frac{C-1}{V_m C} = B; \quad \frac{p}{p_0} = x$$

Podstawiając dane z tabeli obliczamy wartości zmiennej y odpowiadające poszczególnym punktom izotermi. Wartości (x, y) są one podane w poniższej tabeli oraz przedstawione na wykresie. Następnie

wyznaczamy wartości parametrów A i B, stosując np. metodę najmniejszych kwadratów. Na tej podstawie po prostych przekształceniach obliczamy wartości parametrów izoterm V_m i C.

x	y · 10 ⁵
0,0101	8,766
0,0212	17,084
0,0290	22,717
0,0398	30,589
0,0493	37,542
0,0589	44,516
0,0696	52,307
0,0809	60,776
0,0907	68,251
0,1008	75,872



$$A = 1,275 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3; B = 0,00737 \text{ g/cm}^3$$

$$C = 1 + B/A = 578,0$$

$$V_m = 1/(AC) = 1/(A+B) = 135,4 \text{ cm}^3/\text{g}$$

e. Powierzchnię właściwą adsorbenta S_{BET} możemy wyznaczyć na podstawie wartości V_m :

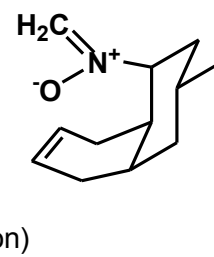
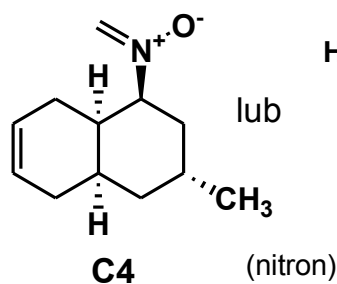
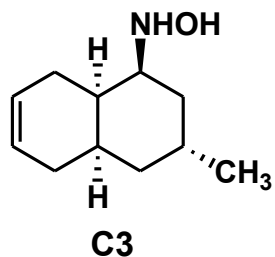
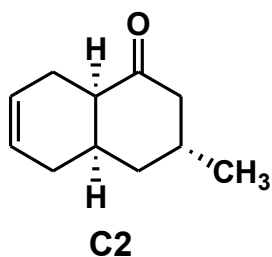
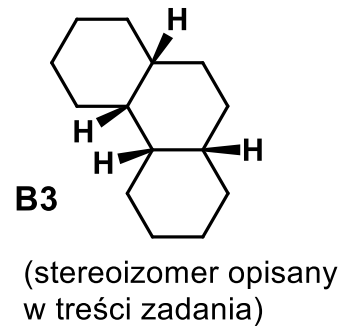
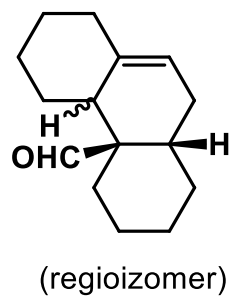
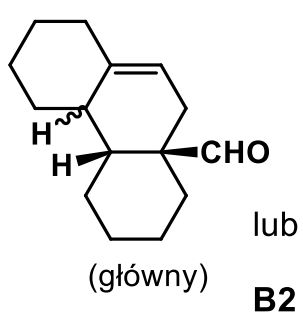
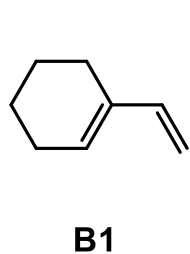
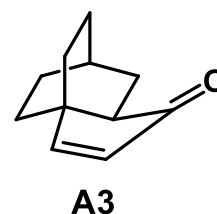
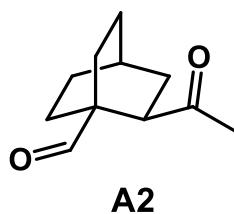
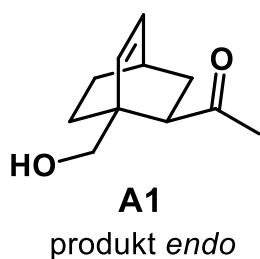
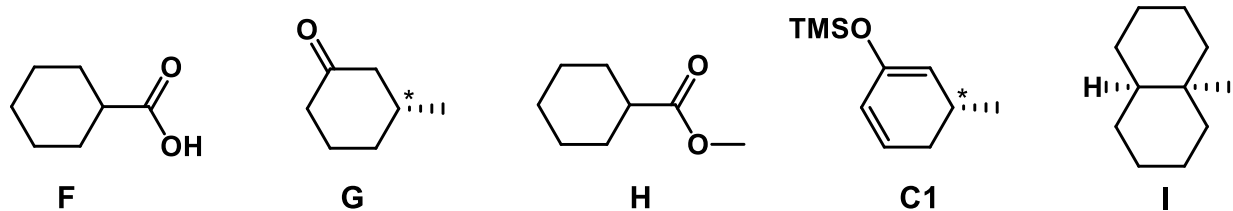
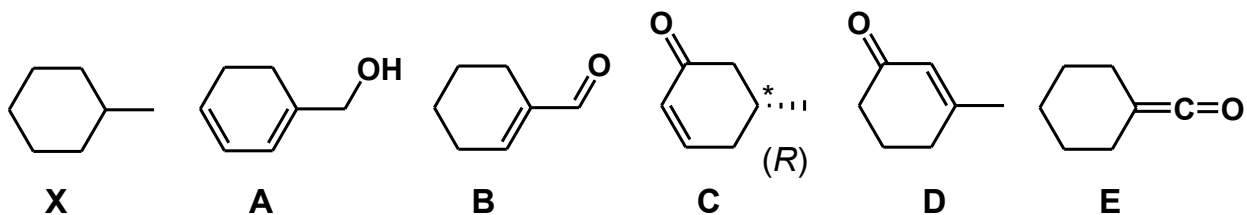
$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{V_{N_2}} N_A \sigma_{N_2} = 589,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

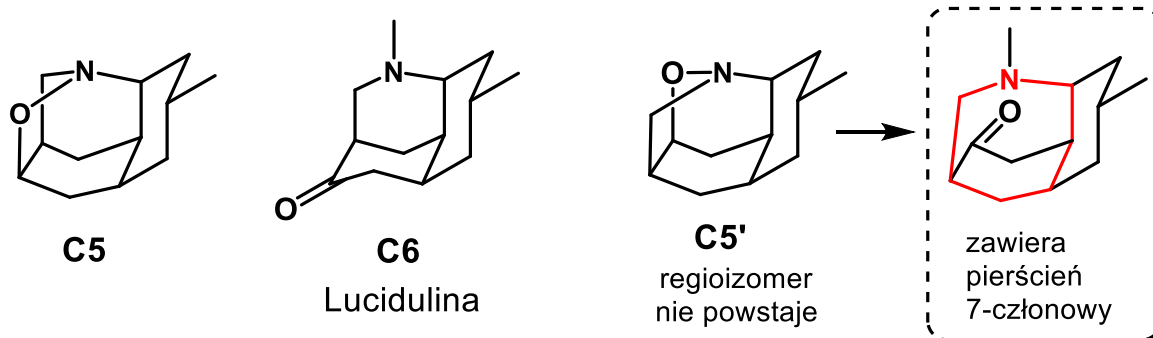
Punktacja:

a. 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.
b. Za poprawne obliczenia termodynamiczne. Za wyznaczenie zakresu wartości pK_b odpowiadającego ujemnym wartościom standardowej entalpii swobodnej całego procesu. Za wskazanie reagenta, który będzie miał najbardziej korzystny wpływ na bilans termodynamiczny syntezy (na podstawie wyników obliczeń).	1 m.
	1 m.
	1 m.
c. Za poprawne napisanie równania reakcji rozkładu HCOOH . Za sumarycznej obliczenie stałej szybkości. Za poprawne obliczenia stałych szybkości reakcji równoległych.	1 m.
	1 m.
	4 m.
d. Za poprawną analizę danych sorpcyjnych i wyznaczenie parametrów izoterm BET potrzebnych do wyznaczenia pojemności monowarstwy V_m . Za poprawne obliczenie pojemności monowarstwy V_m .	3 m.
	2 m.
e. Za podanie poprawnego wzoru na powierzchnię właściwą katalizatora. Za podanie poprawnej obliczenie wartości powierzchni właściwej.	1 m.
	1 m.
RAZEM	20 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.



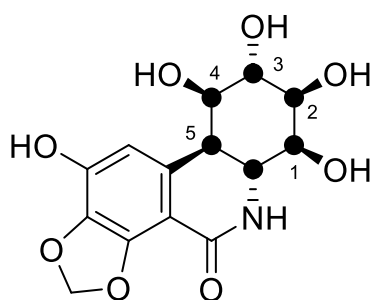
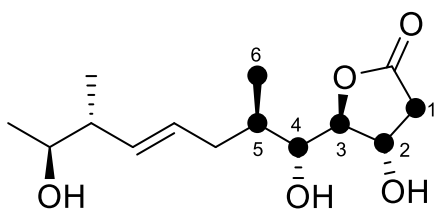
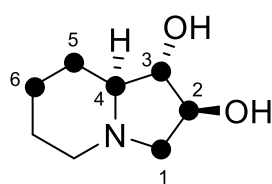
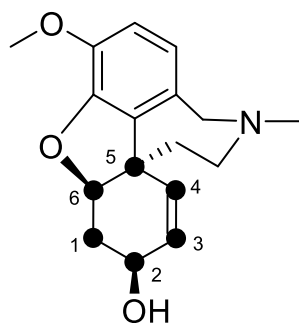
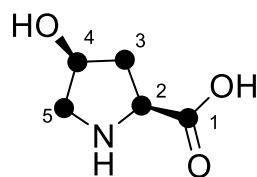
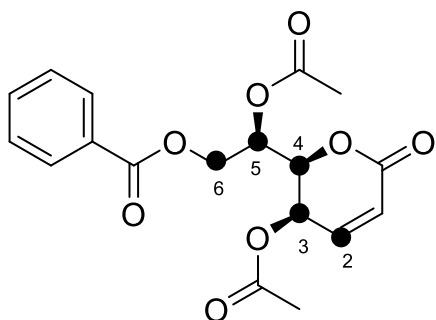


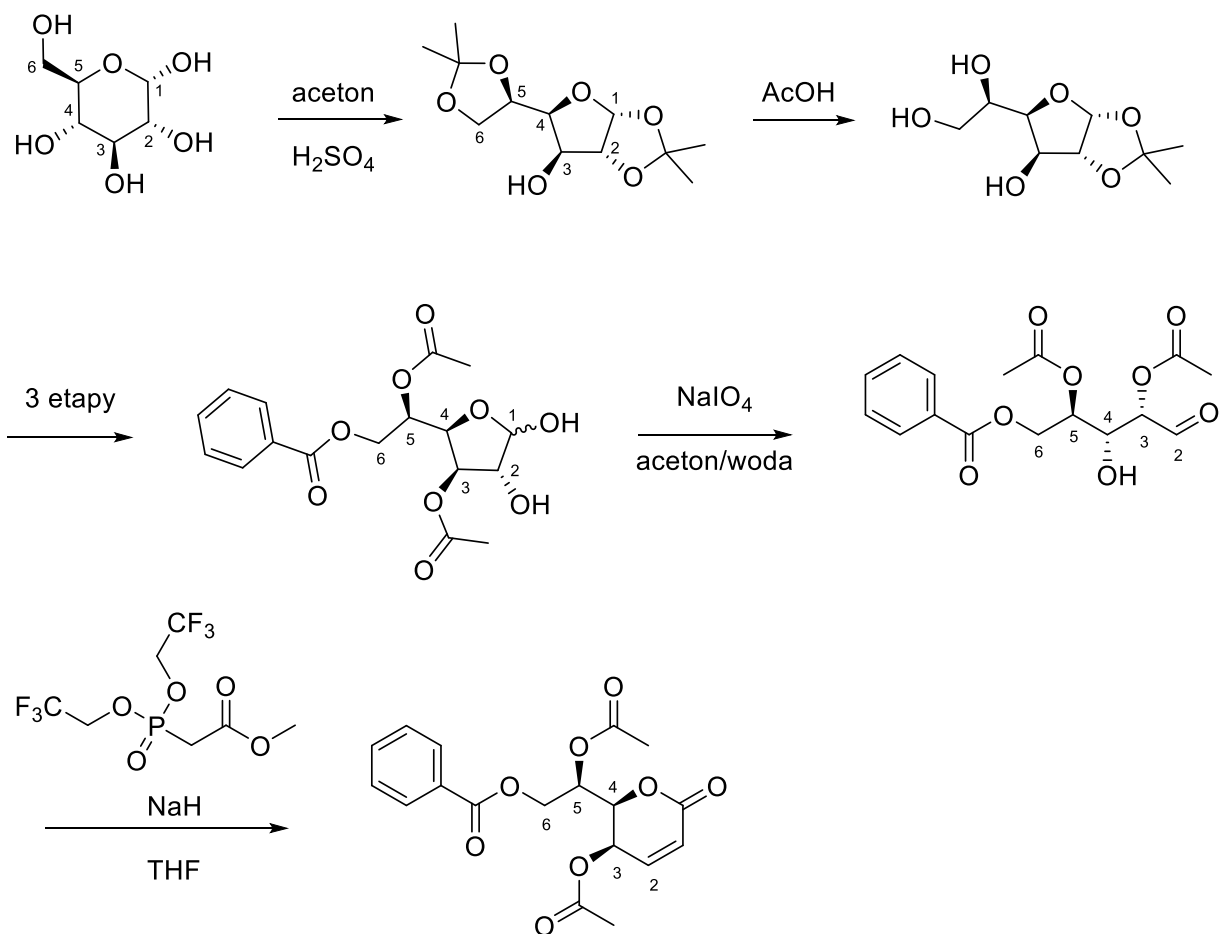
Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzoru strukturalnego związku (R)-C.	7 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków X, A, B, D, E.	5×6 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A1, B3, C5, C6.	4×5 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków I, A3, B2, C2.	4×4 m.
Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków F, G, H, A2, B1, C1, C3, C4, C5'.	9×3 m.
RAZEM	100 m.

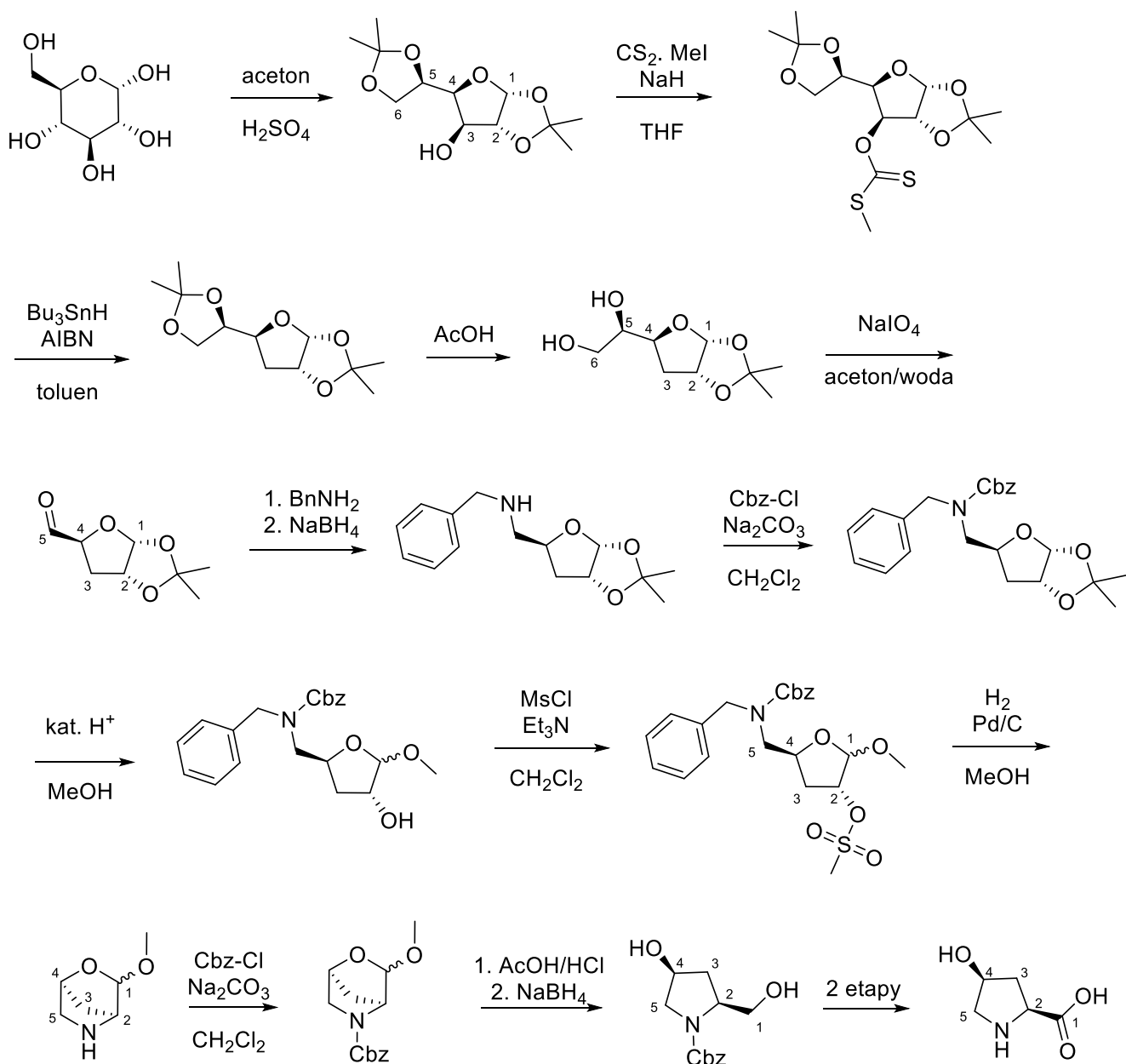
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.

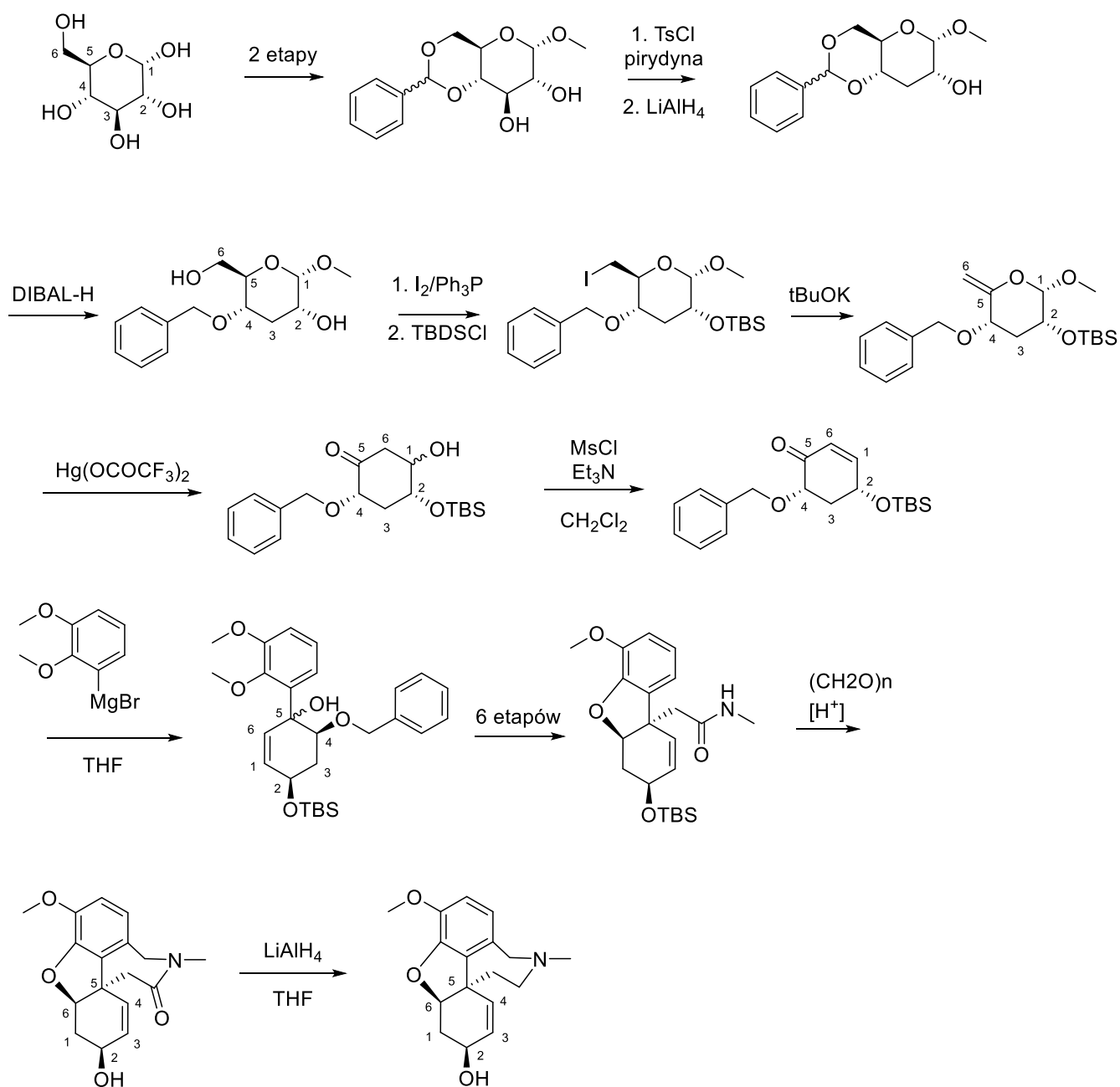




Schemat 1

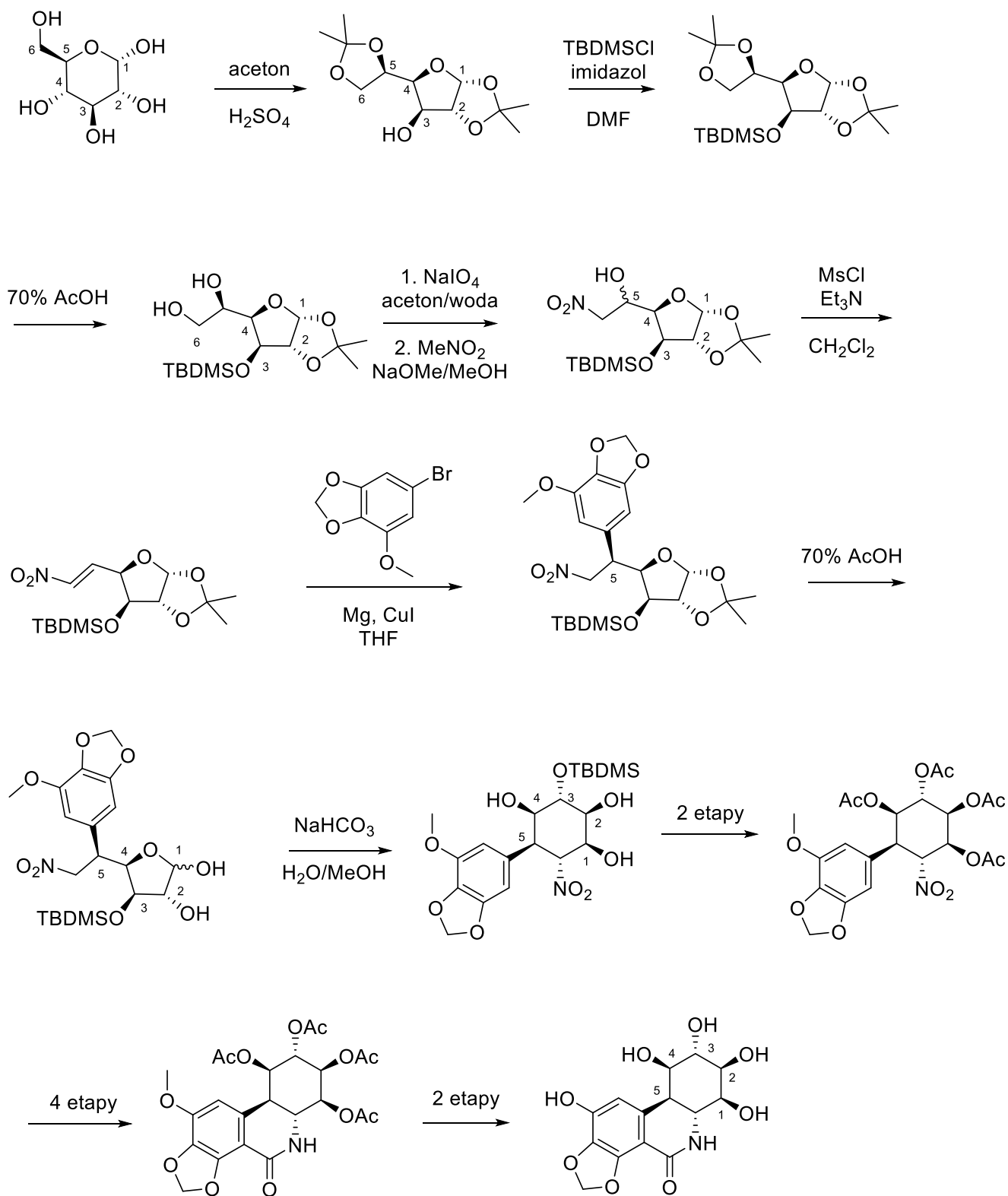


Schemat 2



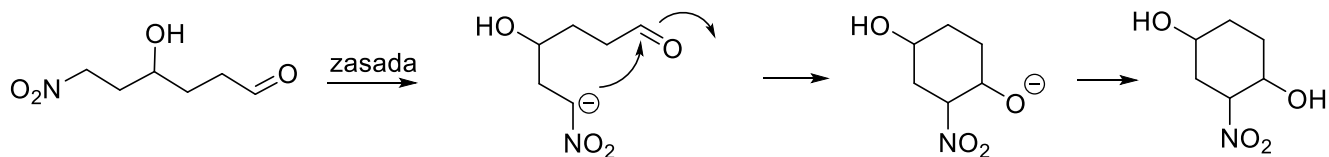
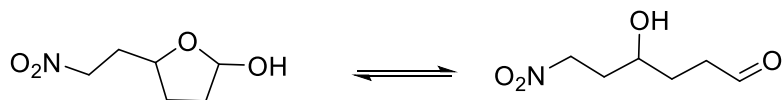
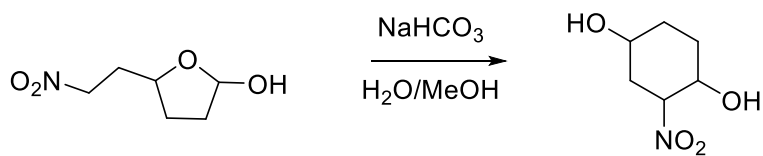
Schemat 3





Schemat 6

b.



Punktacja:

a. Za poprawne zaznaczenie atomów węgla. Za poprawną numerację atomów węgla	6×2 m. 6×2 m.
b. Za etapy przebiegu reakcji: otwarcie pierścienia; wytworzenie anionu w pozycji α do grupy nitrowej; atak anionu na grupę karbonylową.	2 m. 2 m. 2 m.
RAZEM	30 m.