



ETAP I

15.11.2025

Zadania teoretyczne

CZAS ROZWIĄZYWANIA: 11:00 – 16:00

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

Równowagi w roztworach

I. Słaby kwas cyjanowodorowy charakteryzuje się stałą dysocjacji $pK_a = 9,36$.

Polecenia:

- a. (7 m.) Wyprowadź wyrażenia na ułamki molowe $[HCN]$ i $[CN^-]$ w funkcji pH roztworu i oblicz te wartości dla pH w zakresie 1-13, co dwie jednostki (wyniki podaj z dokładnością do trzeciego miejsc po przecinku). Sporządź wykres obu zależności, zaznacz ich punkt przecięcia i zinterpretuj odpowiadającą mu wartość pH.
- b. (6 m.) Oblicz pH wodnego roztworu HCN dla całkowitego stężenia $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i dla $c_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, sprawdzając, czy w obu przypadkach można pominąć autodysocjację wody. Odpowiedź uzasadnij.
- c. (1 m.) Podaj, która forma kwasu cyjanowodorowego dominuje w każdym z powyższych roztworów.
- II. pH może mieć znaczący wpływ na rozpuszczalność osadów, jeżeli jego składniki podlegają także równowagom kwasowo-zasadowym. Przygotowano nasycony roztwór AgCN w czystej wodzie i w roztworze kwasu o stężeniu $H_3O^+ = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$pK_{\text{soAgCN}} = 16,2 \quad pK_{\text{aHCN}} = 9,36$$

Polecenia:

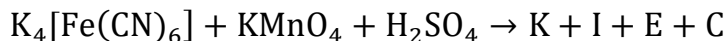
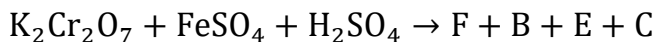
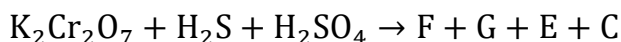
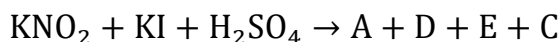
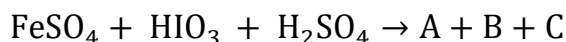
- d. (1 m.) Oblicz teoretyczną molową rozpuszczalność AgCN w wodzie, przy założeniu, że jedynym procesem jest dysocjacja AgCN na jony.
- e. (4 m.) Uwzględniając równowagi kwasu cyjanowodorowego (pkt. I) zaproponuj równanie reakcji równowagowego rozpuszczania AgCN w: 1) wodzie, 2) wodnym roztworze mocnego kwasu, uwzględniając w tych zapisach tylko dominujące formy każdego reagenta.
- f. (6 m.) Zgodnie z równaniami reakcji w pkt. e.) oblicz molową rozpuszczalność AgCN w 1) czystej wodzie, 2) roztworze kwasu o stężeniu jonów H_3O^+ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, porównaj oba wyniki.

Uwaga: Przyjmij współczynniki aktywności wszystkich jonów za równe jedności,

ZADANIE 2

Reakcje utlenienia i redukcji

Część A



Polecenia:

- a. (11x1 m.) Dla podanych wyżej równań reakcji utlenienia i redukcji zidentyfikuj wszystkie produkty od A do K, wiedząc że substancja A (tak jak pozostałe) to ta sama substancja we wszystkich równaniach reakcji, w których występuje.
- b. (7x2 m.) Podaj zbilansowane równania (w formie cząsteczkowej) dla wszystkich reakcji.

Część B

Prowadząc analizę stopu chromu i żelaza, próbkę o masie 8,00 g roztworzono stosując nadmiar kwasu siarkowego(VI) i nadmiar $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ w celu całkowitego utlenienia metali do Fe^{3+} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Po rozłożeniu nadmiaru $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, przeniesiono cały roztwór do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 i uzupełniono do kreski. Z kolby pobrano próbkę o objętości 25 cm^3 , do której wprowadzono 25 cm^3 roztworu soli Mohra $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Nadmiar nieprzereagowanego Fe^{2+} miareczkowano roztworem KMnO_4 o stężeniu $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zużywając 12 cm^3 . Miareczkowanie prowadzono w środowisku kwaśnym wobec H_2SO_4 . Natomiast na miareczkowanie tego samego roztworu soli Mohra w tych samych warunkach, na 25 cm^3 zużyto 40 cm^3 KMnO_4 o stężeniu $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Polecenia:

c. (6x2 m.) Zapisz w formie jonowej skróconej równania wszystkich zachodzących reakcji.

d. (4 m.) Oblicz masę chromu i zawartość chromu w stali w procentach masowych.

Uwaga: W równaniu reakcji roztwarzania chromu w kwasie należy założyć, że reakcja biegnie wyłącznie do Cr^{3+} . W wyniku reakcji $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ powstają jony SO_4^{2-} .

W obliczeniach przyjmij podaną wartość masy molowej ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Cr – 52,0.

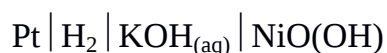
ZADANIE 3

Ogniwo wodorowo-niklowe

Elektrochemiczne źródła prądu stanowią niezmiernie ważny element systemu magazynowania energii.

Ogniwo wodorowo-niklowe Ni–H₂ zostało opatentowane w latach 70-tych XX wieku. Jego zaletą jest duża żywotność i możliwość wielokrotnego ładowania bez utraty pojemności. Ogniwa tego typu znalazły zastosowania w satelitach lub sondach kosmicznych. Międzynarodowa Stacja Kosmiczna (ISS) jest wyposażona w tego typu układy.

Ogniwa niklowo-wodorowe wykorzystują elektrodę z porowatego tlenowodorotlenku niklu(III), $\text{NiO}(\text{OH})$ oraz platynową elektrodę wodorową. Obydwie elektrody znajdują się w kontakcie z gazowym wodorem i roztworem $\text{KOH}_{(\text{aq})}$. Całość znajduje się w zamkniętym zbiorniku a wodór jest gromadzony w postaci gazu pod wysokim ciśnieniem. Uproszczony schemat tego w pełni naładowanego ogniwa można zapisać:



Objętość zbiornika ogniwa wynosi $2,7 \text{ dm}^3$. Dla w pełni naładowanego ogniwa przestrzeń przeznaczona na gazy zajmuje 50% jego całkowitej objętości a objętość samego roztworu KOH to 350 cm^3 . Ogniwo to pracowało w temperaturze 25°C . Stężenie $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ równało się $8,0 \text{ mol/kg}$ (mol substancji przypadający na kg rozpuszczalnika) a gęstość tego roztworu wynosiła $1,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Polecenia:

a. (5 m.) Podaj równania reakcji przebiegającej na katodzie i anodzie oraz równanie całkowitej reakcji zachodzącej podczas rozładowywania tego ogniwa.

b. (8 m.) Zapisz równania Nernsta dla potencjału katody i anody używając aktywności termodynamicznych. Oblicz jakie było początkowe ciśnienie wodoru (podane w barach) panujące w pełni naładowanym ogniwie, jeśli jego siła elektromotoryczna równała się $1,37 \text{ V}$.

c. (3 m.) Zakładając, że podczas pracy (rozładowania) nowego ogniwa ciśnienie wodoru w zbiorniku spadło o 15%, oblicz zmianę masy katody (elektrody).

d. (2 m.) Jeśli stężenie roztworu KOH w naładowanym ogniwie równa się 8 mol/kg to jakie jest jego stężenie molowe ?

e. (2 m.) W czasie pracy ogniwa, oprócz głównych reakcji elektrodowych możliwe są reakcje uboczne z udziałem wody. Ogniwo przestaje działać przy stężeniu KOH równym 51%_{mas.}. Zakładając, że ilość KOH w roztworze pozostaje bez zmian, oblicz o ile moli wody musi zubożeć roztwór opisany w informacji dotyczącej budowy nowego ogniwa, aby ogniwo to przestało działać.

Informacje dodatkowe:

Równanie Nernsta z zastosowaniem aktywności: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{utl.}}}{a_{\text{red.}}}$

Ze względu na duże stężenie KOH w roztworze, aktywność wody ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) oraz współczynniki aktywności jonów (np. γ_{OH^-} ; $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot \frac{c_{\text{OH}^-}}{c^0}$) w niej zawartych nie są równe 1. Podczas rozwiązywania zadania nie trzeba obliczać ich wartości, ale warto o tym pamiętać zapisując równania Nernsta dla półogniw.

Wartości potencjałów standardowych:

$$E_{\text{OH}^- | \text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{NiO}(\text{OH})}^0 = 0,49 \text{ V}; \quad E_{\text{H}^+(\text{aq}) | \text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}; \quad E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V};$$

$$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\text{gęstość wody: } d_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \quad p^0 = 1 \text{ bar } (10^5 \text{ Pa})$$

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

$$M_{\text{Ni}} = 58,69; \quad M_{\text{K}} = 39,10; \quad M_{\text{O}} = 16,00; \quad M_{\text{H}} = 1,008.$$

Uwagi:

Przyjmij, że w warunkach pracy ogniwa prężność par wody nad roztworem oraz rozpuszczalność gazów w roztworze KOH są pomijalnie małe.

Gazy zachowują się jak układy doskonałe (współczynnik aktywności ciśnieniowej wynosi 1).

ZADANIE 4

Związki o małych pierścieniach

Oksetan jest związkiem heterocyklicznym o czterocząłowym pierścieniu:



Polecenia:

a. (6x4=24 m.) Związki **A–F** są izomerami oksetanu. Zaproponuj ich wzory strukturalne (rozpatrując tylko najtrwalsze formy tautomeryczne, jeśli takowe są możliwe) na podstawie następujących informacji:

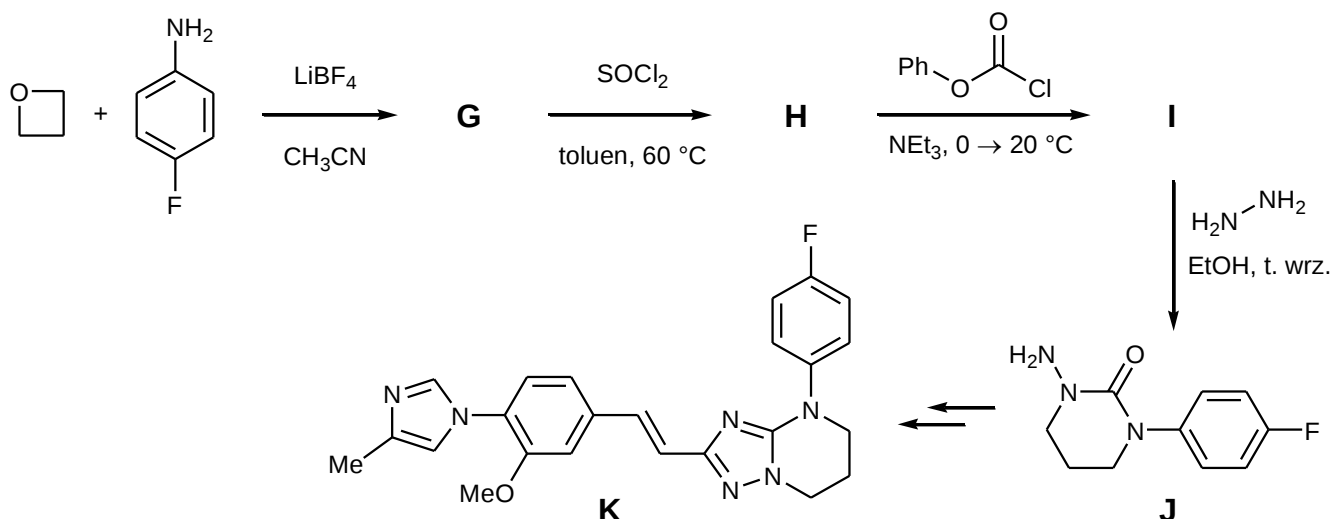
- Związki **A** i **E** przyłączają brom. Oba powstające produkty addycji bromu są związkami chiralnymi. Pod wpływem wodnego roztworu zasady produkt reakcji Br_2 z **A** ulega reakcji cyklizacji, a z **E** reakcji hydrolizy, dając m. in. metanol.
- Związek **B** jest popularnym rozpuszczalnikiem o temp. wrzenia $56\text{ }^\circ\text{C}$. W obecności katalizatorów kwasowych lub zasadowych dwie cząsteczki **B** mogą ulegać kondensacji do produktu o wzorze $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, a w reakcji kondensacji z fenylohydrazyną (PhNHNH_2) można z **B** łatwo otrzymać produkt o wzorze $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$.
- Związek **C**, podobnie jak **B**, reaguje z fenylohydrazyną, a ponadto daje dodatni wynik próby Tollensa.
- Związki **D** i **F** są związkami cyklicznymi, przy czym **D** wykazuje płaszczyznę symetrii.
- Katalityczne uwodornienie związku **F** w podwyższonej temperaturze daje mieszaninę alkoholi o wzorze sumarycznym $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, z których jeden można utlenić do związku **B**. Drugi z tych alkoholi jest identyczny z produktem katalitycznego uwodornienia związków **A** i **C**.

b. (18 m.) Oksetan jest związkiem achiralnym. Ile związków mezo i ile par enancjomerów otrzymamy, wprowadzając do cząsteczki oksetanu:

- (1) dwa *identyczne* podstawniki R przy dwóch *nie sąsiadujących* ze sobą atomach węgla
- (2) dwa *identyczne* podstawniki R przy dwóch *sąsiadujących* ze sobą atomach węgla

W każdym przypadku narysuj struktury wszystkich możliwych stereoizomerów, zaznaczając pary enancjomerów.

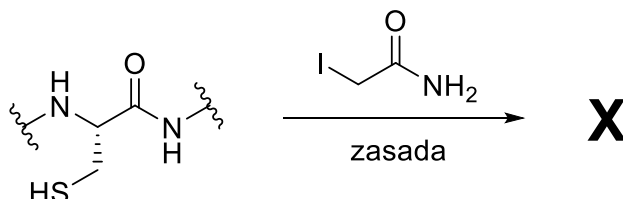
c. (3x4=12 m.) Ze względu na naprężenia kątowe, związki o małych pierścieniach wykorzystywane są szeroko w syntezie organicznej. Odpowiednie reakcje mogą polegać np. na kompleksowaniu atomu tlenu obecnego w małym pierścieniu heterocyklicznym przez kwas Lewisa, a następnie otwarciu pierścienia przez czynnik nukleofilowy. Poniżej przedstawiono syntezę związku **K** opatentowanego jako lek przeciwko chorobie Alzheimera, wychodząc z oksetanu. Podaj struktury związków pośrednich **G**, **H**, **I**.



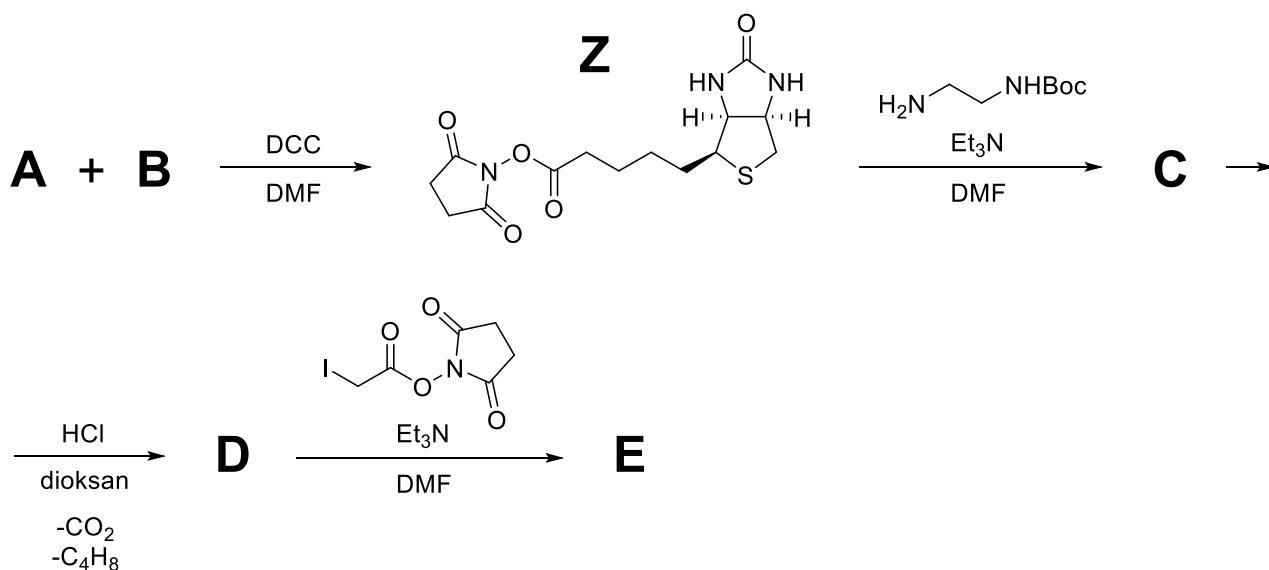
ZADANIE 5

Biotynylacja białek

W badaniach proteomicznych (m.in. analizie sekwencji białek) konieczne jest zablokowanie grupy tiolowej cysteiny w celu zapobieżenia niepożądanego reakcji dimeryzacji. Jednym z reagentów stosowanych w tym celu jest jodoacetamid, który reaguje z cysteiną z utworzeniem pochodnej **X**:



Analogiczną reakcję można wykorzystać do biokonjugacji małych cząsteczek, takich jak biotyna (witamina B7), z białkami zawierającymi resztę cysteiny na powierzchni cząsteczki. W tym celu otrzymano pochodną biotyny **E** według poniższego schematu:



Biotyna wiąże się z białkiem (strept)awidyną z niezwykle wysokim powinowactwem i specyficznością, a interakcje te są wykorzystywane w wielu dziedzinach biotechnologii do izolowania cząsteczek ze złożonych mieszanin lub do ich wizualizacji za pomocą barwników fluorescencyjnych lub przeciwciał.

Informacje dodatkowe:

- Związek **A** zawiera siarkę, a związek **E** zawiera jod;
- DCC to dicykloheksylokarbodiimid – odczynnik ułatwiający reakcje kondensacji;
- DMF (*N,N*-dimetyloformamid) oraz dioksan są rozpuszczalnikami;
- Boc to grupa tert-butoksykarbonylowa, stosowana do zabezpieczania grup aminowych, usuwana działaniem mocnych kwasów;
- Et₃N to trietyloamina – nienukleofilowa zasada;

Polecenia:

- (6x2 m.) Narysuj wzory szkieletowe związków **A–E** oraz związku **X**.
- (2 m.) Według którego z poniższych mechanizmów zachodzi reakcja jodoacetamidu z cysteiną?
 - substytucji elektrofilowej
 - substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej
 - substytucji nukleofilowej jednocząsteczkowej
 - addycji nukleofilowej
- (2 m.) Zapisz schemat reakcji dimeryzacji cysteiny zachodzącej w obecności utleniaczy (np. tlenu z powietrza).
- (3 m.) Z grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym którego z aminokwasów występujących powszechnie w białkach może reagować związek **Z**? Zapisz uproszczony schemat reakcji związku **Z** z tą grupą funkcyjną przyłączoną do podstawnika „R-„.
- (1 m.) Wyjaśnij dlaczego syntezę związku **C** przeprowadzono wykorzystując zabezpieczoną pochodną etylenodiaminy?



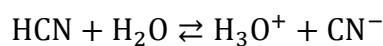
ETAP I

15.11.2025

Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

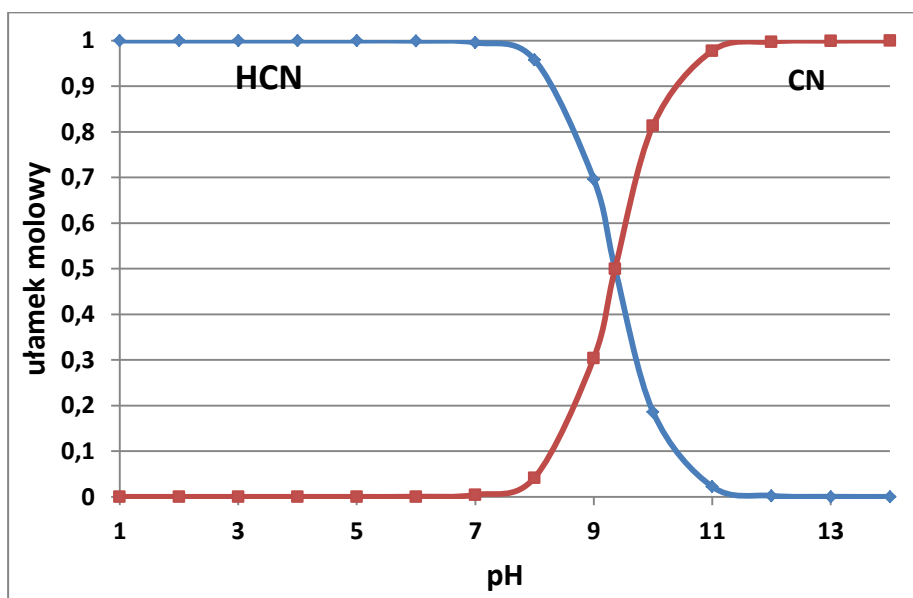
$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_a} = 10^{\text{pH}-9,36}$$

$$x_{\text{HCN}} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-9,36}}$$

$$x_{\text{CN}^-} = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]} = \frac{10^{\text{pH}-9,36}}{1 + 10^{\text{pH}-9,36}}$$

pH	x_{HCN}	x_{CN^-}
1	1,000	0,000
3	1,000	0,000
5	1,000	0,000
7	0,996	0,004
9	0,696	0,304
9,36	0,500	0,500
11	0,022	0,978
13	0,000	1,000



Punkt przecięcia $\text{pH} = \text{p}K_{a\text{HCN}} = 9,36$. W tym punkcie ułamki molowe $x_{\text{HCN}} = x_{\text{CN}^-} = 0,500$

b.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

$$\text{Dla } c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \frac{c_1}{K_a} > 400 \quad \text{dla } c_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \frac{c_2}{K_a} > 400$$

Bez uwzględnienia autodysocjacji wody:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{HCN}}$$

$$\text{pH}_1 = 5,83$$

$$\text{pH}_2 = 7,33$$

Wynik pierwszy (dla $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) wymaga porównania z wartością pH po uwzględnieniu autodysocjacji wody, natomiast wynik drugi (dla $c_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) jest z pewnością błędny i wymaga uwzględnienia autodysocjacji H_2O , ponieważ roztwór kwasu nie może mieć odczynu zasadowego.

Z uwzględnieniem autodysocjacji wody:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{CN}^-] = \frac{K_a \cdot c_{\text{HCN}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot c_{\text{HCN}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

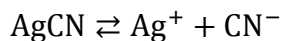
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HCN}} + K_w}$$

$$\text{pH}_1 = 5,83 \quad \text{pH}_2 = 6,96$$

Wniosek: obliczając pH roztworu dla $c_2 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ **należy** uwzględnić autodysocjację wody.

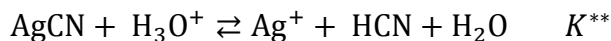
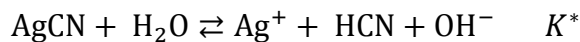
c. Dominująca forma to HCN

d. Rozpuszczalność w wodzie obliczamy na podstawie iloczynu rozpuszczalności:



$$K_{so} = 6,0 \cdot 10^{-17} \quad S = \sqrt{K_{so}} = 7,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

e. Jony CN^- ulegają w wodzie i w wodnym roztworze kwasu w znacznym stopniu protonowaniu:



f. Stałe równowagi reakcji z punktu e. możemy zapisać:

$$K^* = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}][\text{OH}^-]}{1} = \frac{K_{so} \cdot K_w}{K_a}$$

$$K^{**} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{so}}{K_a}$$

$$K^* = \frac{6,0 \cdot 10^{-17} \cdot 10^{-14}}{10^{-9,36}} = 1,37 \cdot 10^{-21}$$

$$K^{**} = 1,37 \cdot 10^{-7}$$

Rozpuszczalność osadu w wodzie:

$$S_{\text{woda}} = [\text{Ag}^+] = [\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$$

$$K^* = S_{\text{woda}}^3$$

$$S_{\text{woda}} = \sqrt[3]{K^*} = \sqrt[3]{1,37 \cdot 10^{-21}} = 1,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Rozpuszczalność osadu w kwasie:

$\text{AgCN} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$			
Początek	c	0	0
Równowaga	$c - S_{\text{kwas}}$	S_{kwas}	S_{kwas}

$$K^{**} = 1,37 \cdot 10^{-7} = \frac{S_{\text{kwas}}^2}{c_{\text{kwas}} - S_{\text{kwas}}}$$

Uwzględniając, że $x \ll c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$S_{\text{kwas}} = x = \sqrt{c \cdot K^{**}} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

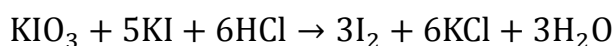
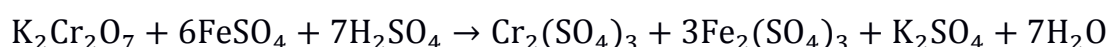
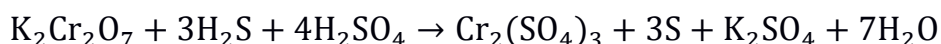
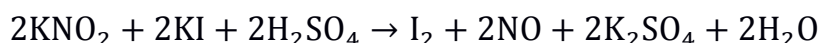
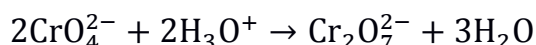
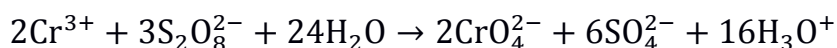
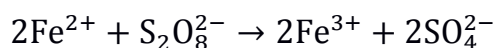
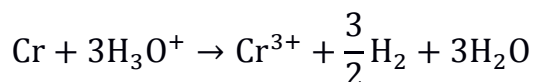
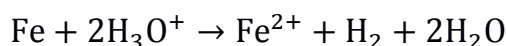
Rozpuszczalność AgCN w wodzie wynosi $1,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a w roztworze kwasu o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wynosi $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Rozpuszczalność w wodzie jest 1054 razy mniejsza.

Punktacja:

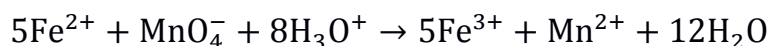
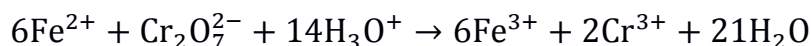
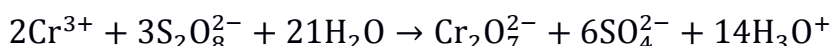
a. Za poprawne wyprowadzenie wyrażień na ułamki molowe. Za poprawne obliczenia ułamków molowych. Za naszkicowanie wykresów. Za omówienie punktu przecięcia.	2×1 m. 2 m. 2 m. 1 m.
b. Za poprawne obliczenie pH roztworu 1. Za poprawne obliczenie pH roztworu 2. Za omówienie wpływu autodysocjacji wody.	2 m. 2 m. 2 m.
c. Za podanie poprawnej odpowiedzi.	1 m.
d. Za poprawne obliczenie rozpuszczalności AgCN.	1 m.
e. Za podanie poprawnej reakcji rozpuszczania AgCN w wodzie. Za podanie poprawnej reakcji rozpuszczania AgCN w roztworze kwasu.	2 m. 2 m.
f. Za obliczenie molowej rozpuszczalności AgCN w czystej wodzie. Za obliczenie molowej rozpuszczalności AgCN w $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworze kwasu azotowego. Za porównanie wyników.	2 – 1 – 0 m. 3 – 2 – 1 – 0 m. 1 m.
RAZEM	25 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2**a.**

A – I ₂	B – Fe ₂ (SO ₄) ₃	C – H ₂ O	D – NO	E – K ₂ SO ₄	F – Cr ₂ (SO ₄) ₃
G – S	H – MgSO ₄	I – MnSO ₄	J – KCl	K – K ₃ [Fe(CN) ₆]	

b. Równania reakcji:**c.** Równania reakcji (*dopuszczalny jest również zapis równań reakcji z H⁺ zamiast H₃O⁺*):

lub sumarycznie:

**d.** Obliczenia zawartości chromu w stali:

Przy takim samym stężeniu KMnO₄ i takiej samej objętości próbki soli Mohra można bezpośrednio obliczyć liczbę moli KMnO₄, z której można obliczyć kolejno liczbę moli żelaza, liczbę moli chromu i masę chromu.

$$n(\text{KMnO}_4) = (0,04 - 0,012) \times 0,02 = 0,00056 \text{ mola}$$

Na podstawie liczby moli KMnO₄ możemy obliczyć masę chromu:

$$m_{\text{Cr}} = 10 \cdot 0,00056 \cdot \frac{5}{3} \cdot 52 = 0,485 \text{ g}$$

Zawartość procentowa chromu w stopie:

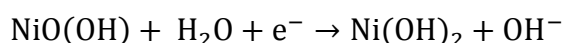
$$\%_{\text{mas.}} = \frac{0,485}{8,00} \cdot 100\% = 6,06\%$$

Punktacja:

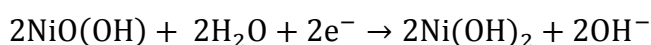
a. Za prawidłową identyfikację każdego produktu reakcji.	11×1 m.
b. Za prawidłowe uzupełnienie współczynników każdej reakcji.	7×2 m.
c. Za podanie prawidłowych równań reakcji w formie jonowej.	6×2 m.
d. Za obliczenie masy chromu.	3 m.
Za prawidłowe obliczenie zawartości procentowej chromu w stopie	1 m.
RAZEM	41 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

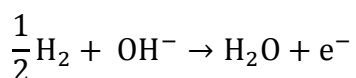
a. Równanie reakcji przebiegającej na katodzie:



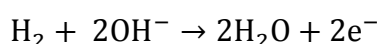
lub



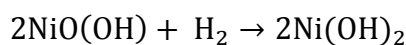
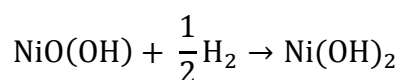
Równanie reakcji przebiegającej na anodzie:



lub



Równanie sumaryczne:



b. Równania Nernsta:

$$E_K = E_{\text{OH}^- | \text{Ni(OH)}_2 | \text{NiO(OH)}}^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}} \right)$$

$$E_A = E_{\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2}^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^o} \right)^{1/2} \cdot a_{\text{OH}^-}} \right)$$

Równanie na SEM ogniwa:

$$\text{SEM} = E_K - E_A$$

$$SEM = E_{OH^- | Ni(OH)_2 | NiO(OH)}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}} \right) - \left[E_{OH^-, H_2O | H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{\left(\frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^{1/2} \cdot a_{OH^-}} \right) \right]$$

$$SEM = \left[E_{OH^- | Ni(OH)_2 | NiO(OH)}^0 - E_{OH^-, H_2O | H_2}^0 \right] + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p^0} \right)^{1/2}$$

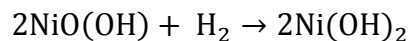
Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$1,37 = 0,49 - (-0,83) + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \left(\frac{p_{H_2}}{1 \text{ bar}} \right)^{1/2}$$

$$0,05 = 0,026 \ln \left(\frac{p_{H_2}}{1 \text{ bar}} \right)^{1/2}$$

$$p_{H_2} = e^{\left(2 \cdot \frac{0,05}{0,026} \right)} = \mathbf{46,8 \text{ bar}}$$

c. Ogólne równanie reakcji obrazujące proces rozładowywania ogniwa:



Jeśli ciśnienie wodoru zmalało o 15% to objętość gazu wynosi:

$$V = 2,7 \text{ dm}^3 \cdot \frac{50\%}{100\%} = 1,35 \text{ dm}^3 = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

A liczba moli cząsteczek wodoru uczestnicząca w tym procesie równała się

$$\Delta n_{H_2} = \frac{\frac{15\%}{100\%} \cdot 46,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,382 \text{ mola}$$

Masa wodoru wynosi: $0,382 \text{ mol} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{770,1 \text{ mg}}$ – o tyle mg wzrośnie masa elektrody niklowej.

d. $M_{KOH} = 56,108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

8 moli KOH (448,864 g) przypada na 1 kg wody. Gęstość roztworu równa się $1,29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Masa KOH + masa H_2O równa się więc 1448,864 g.

Objętość roztworu ($V = \frac{m}{d}$) wynosi zatem: $1123,15 \text{ cm}^3$ a stężenie molowe:

$$c_n = 8 \text{ mol} : 1,12315 \text{ dm}^3 \cong \mathbf{7,12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}.$$

e. Masa roztworu w naładowanym ogniwie równa się:

$$m_{r-ru} = 1,29 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 350 \text{ cm}^3 = 451,50 \text{ g}.$$

448,864 g KOH przypada na 1448,864 g roztworu. Wobec tego na 451,5g roztworu przypada:

$$m_{KOH} = \frac{451,50 \text{ g} \cdot 448,864 \text{ g}}{1448,864 \text{ g}} = 139,88 \text{ g}$$

Masa wody w 51 % roztworu KOH w ogniwie wynosi:

$$c\% = \frac{139,88 \text{ g}}{139,88 \text{ g} + x} \cdot 100\% = 51\%$$

$$x = 134,39 \text{ g}$$

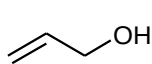
$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{134,39 \text{ g} - (451,50 \text{ g} - 139,88 \text{ g})}{18,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -9,84 \text{ mola}$$

Punktacja:

a. Za podanie poprawnej reakcji zachodzącej na katodzie. Za podanie poprawnej reakcji zachodzącej na anodzie. Za podanie poprawnej całkowitej reakcji.	2 m. 2 m. 1 m.
b. Za podanie poprawnego równania Nernsta dla potencjału katody. Za podanie poprawnego równania Nernsta dla potencjału anody. Za poprawne obliczenie ciśnienia wodoru.	3 m. 3 m. 2 m.
c. Za poprawne obliczenie zmiany masy katody.	3 – 2 – 1 – 0 m.
d. Za poprawne obliczenie stężenia KOH.	2 – 1 – 0 m.
e. Za poprawne obliczenia.	2 – 1 – 0 m.
RAZEM	20 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

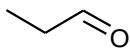
a.



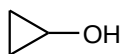
A



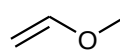
B



C



D



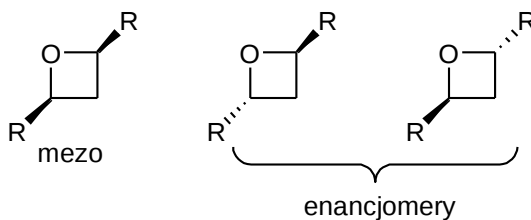
E



F

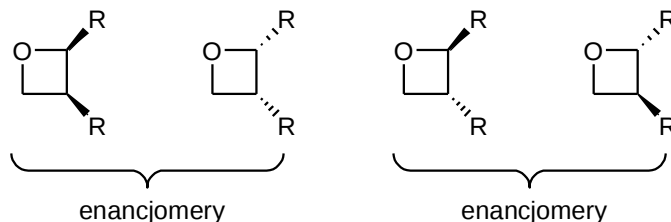
b. (1)

1 związek mezo, 1 para enancjomerów:

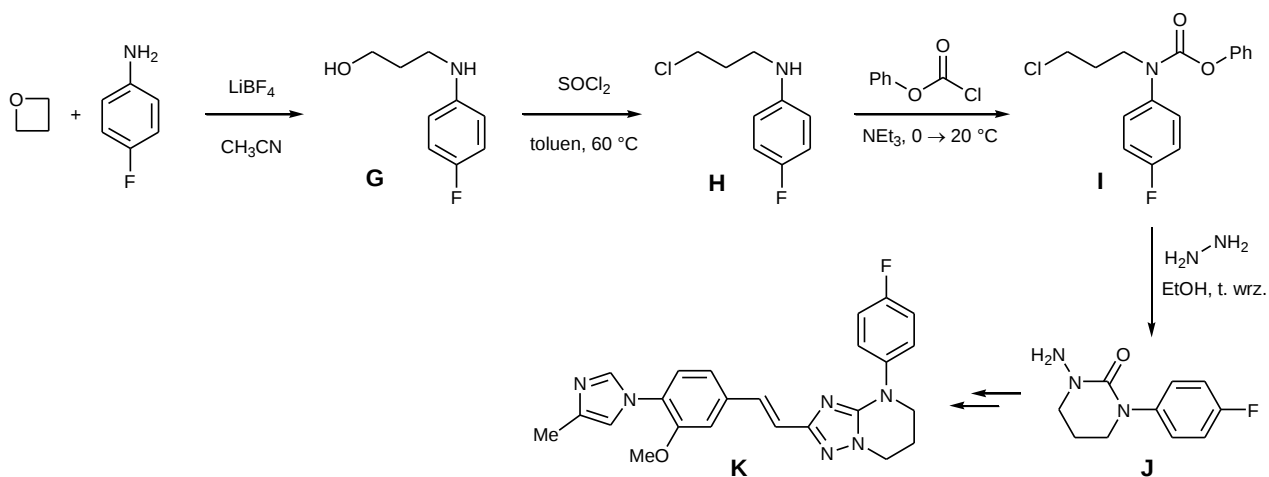


b. (2)

0 związków mezo, 2 pary enancjomerów:



d.



Punktacja:

a. Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych związków A – F .	6 × 4 m.
b. (1) Za podanie poprawnej liczby związków mezo. (1) Za podanie poprawnej liczby par enancjomerów. (1) Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych każdego ze stereoizomerów. (1) Za poprawne zaznaczenie pary enancjomerów.	2 m. 2 m. 3 × 1 m. 1 m.
(2) Za podanie poprawnej liczby związków mezo. (2) Za podanie poprawnej liczby par enancjomerów. (2) Za poprawne narysowanie wzorów strukturalnych każdego ze stereoizomerów. (2) Za poprawne zaznaczenie par enancjomerów.	2 m. 2 m. 4 × 1 m. 2 × 1 m.
c. Za narysowanie poprawnych wzorów strukturalnych związków G, H i I.	3 × 4 m.
RAZEM	54 m.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	
A	B
C	D
E	X
b. ☐ substytucja elektrofilowa ☒ substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa ☐ substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa ☐ addycja nukleofilowa	
c.	
d. Aminokwas: Lizyna Schemat reakcji:	

e.

Reakcja związku **Z** z niezabezpieczoną etylenodiaminą mogłaby doprowadzić do podstawienia obu grup aminowych.

Punktacja:

a. Za narysowanie poprawnych wzorów związków A – E i X . 1 marka w przypadku błędnej stereochemii.	6 × 2 m.
b. Za zaznaczenie poprawnej odpowiedzi.	2 m.
c. Za narysowanie poprawnego schematu reakcji. 1 marka w przypadku błędnej stereochemii. *Dopuszczalne jest narysowanie wzoru cysteiny w dowolnej formie protonacyjnej (nawet niezjonizowanej) lub jako fragment peptydu (analogicznie do schematu w treści zadania)	2 m.
d. Za wskazanie lizyny. Za narysowanie poprawnego schematu reakcji (lub 1 marka w przypadku błędnej stereochemii biotyny). *Dopuszczalne jest narysowanie wzoru związku Z (lub jego nazwy: „związek Z ” lub „ Z ”) nad strzałką.	1 m. 2 m.
e. Za wskazanie możliwości powstawania dwupodstawionego produktu.	1 m.
RAZEM	20 m.