



Etap I

20.11.1999

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Kaloryczność potraw

Często używane określenie: “kaloryczność potraw” wiąże się z ilością energii, jaka może być uzyskana z potraw w procesie przemiany materii w organizmach żywych. Aczkolwiek mechanizmy metabolizmu cukrów, białek, tłuszczów itd. są bardzo złożone, to dla oszacowania wartości energetycznej konkretnej substancji można wykorzystać fakt, iż efekty cieplne reakcji chemicznych w pewnych warunkach nie zależą od ich drogi (a więc mechanizmu reakcji) i mogą być wyznaczone z laboratoryjnych pomiarów kalorymetrycznych.

1. Napisz równania reakcji *całkowitego* spalania glukozy i etanolu w tlenie.
2. Na podstawie zestawionych w Tabeli danych termodynamicznych wyznacz entalpie tych reakcji w przeliczeniu na 1 mol oraz na 1 g substratu organicznego. Która z reakcji jest w stanie teoretycznie dostarczyć więcej energii w reakcji spalania 1 g czystego związku ?
3. Zakładając, że odpowiednie handlowe produkty zawierają cukry w ilości równoważnej 90 % wag. glukozy (np. cukierki) i ok. 40 % wag. etanolu, wyznacz ich maksymalną wartość energetyczną w kJ/g produktu. Które z rzeczywistych produktów: słodczyce czy alkohole mają zatem większą wartość energetyczną ?
4. Niektóre organizmy, np. drożdże uzyskują energię na drodze przemiany glukozy w etanol bez udziału tlenu (co jest wykorzystywane np. przy produkcji wina). Napisz równanie tej reakcji i oblicz jej entalpię w: (a) kJ/mol glukozy i (b) kJ/g glukozy. Który ze sposobów metabolizowania glukozy dostarcza więcej energii i ile razy ?

Tabela

Substancja		Entalpia tworzenia [kJ/mol]
glukoza (s)	$\Delta H_1 =$	-1260
etanol (c)	$\Delta H_2 =$	-278
CO _{2(g)}	$\Delta H_3 =$	-394
H ₂ O _(c)	$\Delta H_4 =$	-286

Wielkości ΔH_i podane są w warunkach standardowych (T=298 K)

Masy molowe [g/mol]: C - 12, H - 1, O - 16

ZADANIE 2

Równowagi jonowe – wytrącanie osadów

Do 50 cm³ roztworu zawierającego kwas siarkowy(VI) w stężeniu 0,1 mol/dm³ i chlorek amonu w stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano 50 cm³ roztworu wodorotlenku baru o stężeniu 0,12 mol/dm³ a następnie rozpuszczono w nim 250 cm³ gazowego amoniaku w temperaturze 25 °C, pod ciśnieniem 1000 hPa.

1. Zapisz jonowo równania przebiegających reakcji.

2. Oblicz stężenia wszystkich jonów w powstałym roztworze zakładając, że rozpuszczalność powstałych związków trudno rozpuszczalnych wynosi zero.

$$K_a \text{ dla } \text{NH}_4^+ = 6,3 \times 10^{-10}, \quad K_{a2} \text{ dla } \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,3 \times 10^{-2}$$

ZADANIE 3

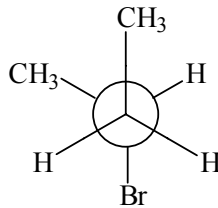
Identyfikacja związku organicznego

A. Związek charakteryzujący się przyjemnym zapachem, poddano reakcji hydrolizy w środowisku kwaśnym. Produktami tej reakcji były dwa organiczne związki A i B. Związek A zidentyfikowano jako alkohol o masie molowej 32g/mol. Związek B zidentyfikowano jako kwas karboksylowy. Redukcja tego kwasu (za pomocą wodorku litowo-glinowego) prowadziła do otrzymania związku o masie molowej 60g/mol i następującym składzie: 60% C, 13,4% H, 26,6% O.

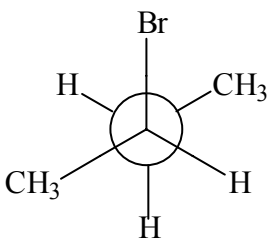
- Podaj wzór strukturalny związku A.
- Podaj wzór strukturalny produktu redukcji związku B.
- Podaj wzór strukturalny związku B.
- Podaj wzór i nazwę wyjściowego związku.

Masy molowe [g/mol]: C - 12, H - 1, O - 16

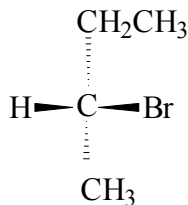
B. 1. Jaka jest konfiguracja węgla asymetrycznego (R czy S) poniższego związku przedstawionego w rzucie Newmana. Zaznacz kolejność pierwszeństwa podstawników (**a**-pierwszy w kolejności, **d**-ostatni w kolejności pierwszeństwa).



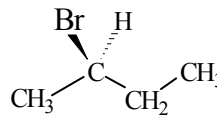
2. Podaj, która z poniższych struktur jest (a która nie jest) równoważna związkowi podanemu powyżej (tzn. przedstawia ten sam stereoizomer jaki podany jest na powyższym rysunku)?



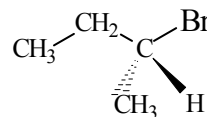
1



2



3



4

ZADANIE 4

Ustalenie składu mieszaniny węglan wapnia - tlenek wapnia

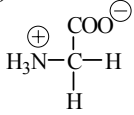
Mieszanina CaO i CaCO₃ przereagowała całkowicie z HCl w stosunku stechiometrycznym, przy czym wydzielono się 8,04 dm³ CO₂ w temperaturze 290 K i pod ciśnieniem 120 kPa, a masa otrzymanego CaCl₂ była o 50,61 % większa od masy mieszaniny wyjściowej. Jaka masa wody zawiera 1-molowy wodny roztwór HCl o gęstości d = 1,02 g/cm³ użyty do reakcji? (W obliczeniach należy zaniedbać rozpuszczalność CO₂ w wodzie).

Masy molowe [g/mol]: C - 12, H - 1, O - 16, Ca - 40,1, Cl - 35,45

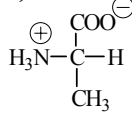
ZADANIE 5**Struktura i własności aminokwasów**

A. Spośród przedstawionych aminokwasów wskaż dwa aminokwasy niebiałkowe. Uzasadnij jakie cechy budowy tych związków decydują o tym, że nie wchodzą one w skład łańcuchów polipeptydowych białek.

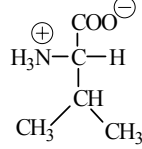
a)



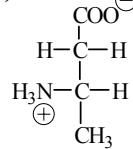
b)



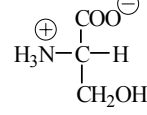
c)



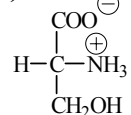
d)



e)

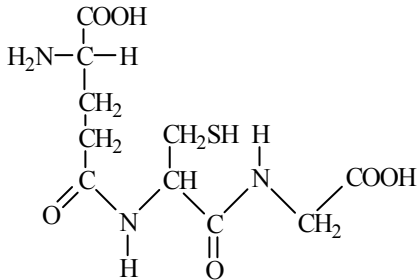


f)

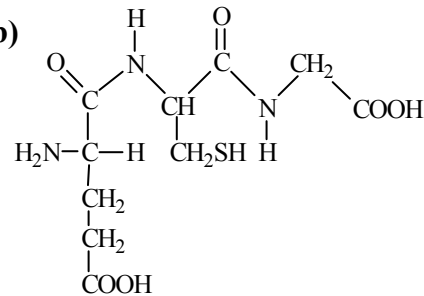


B. Który z następujących tripeptydów nie powstaje w wyniku hydrolizy białka? Odpowiedź uzasadnić.

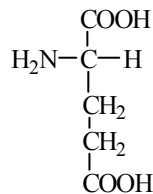
a)



b)



C. W jakiej postaci będą występować cząsteczki aminokwasu o wzorze:



1) w 0,1-molowym roztworze HCl

2) w 0,1-molowym roztworze NaOH

PUNKTACJA:zad. 1 i 2 po **12 pkt**,zad. 3 i 4 po **10 pkt**.Zad. 5 **6 pkt****ŁĄCZNIE: 50 pkt****CZAS TRWANIA ZAWODÓW: 240 minut**

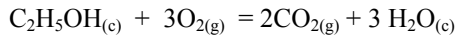
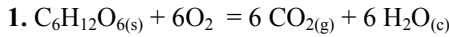


Etap I

20.11.1999

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



2. Entalpię dowolnej reakcji można wyznaczyć z danych entalpii tworzenia reagentów:

- dla reakcji utleniania glukozy ($M_{\text{glukozy}} = 180 \text{ g/mol}$):

$$\Delta H_{\text{gluk}} = 6 \times \Delta H_4 + 6 \times \Delta H_3 - \Delta H_1 = 6 \times (-286) + 6 \times (-394) - (-1260) = -2820 \text{ kJ/mol glukozy} \cong -15,7 \text{ kJ/g}$$

- dla reakcji utleniania etanolu ($M_{\text{etanolu}} = 46 \text{ g/mol}$):

$$\Delta H_{\text{et}} = 3 \times \Delta H_4 + 2 \times \Delta H_3 - \Delta H_2 = 3 \times (-286) + 2 \times (-394) - (-278) = -1368 \text{ kJ/mol etanolu} \cong -29,7 \text{ kJ/g}$$

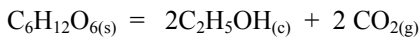
Zatem czysty etanol jest niemal dwukrotnie bardziej wydajnym źródłem energii niż glukoza w reakcji całkowitego utleniania.

3. 1 g słodyczy zawiera 90 % glukozy, zatem wartość energetyczna = $0,90 \times (-15,7 \text{ kJ/g}) = -14,1 \text{ kJ/g}$.

1 g napoju alkoholowego zawiera 40 % etanolu, zatem jego wartość energetyczna = $0,40 \times (-29,7 \text{ kJ/g}) = -11,9 \text{ kJ/g}$.

Zatem uwzględnienie rzeczywistego składu produktu żywnościowego prowadzi do wniosku, że słodycze są nie tylko mniej szkodliwe, ale i bardziej odżywcze niż napoje alkoholowe..

4. Fermentacja alkoholowa:



Entalpię tej reakcji można wyznaczyć na dwa sposoby:

a) na podstawie danych z Tabeli:

$$\Delta H_{\text{ferm}} = 2 \times \Delta H_3 + 2 \times \Delta H_2 - \Delta H_1$$

b) na podstawie obliczonych wyżej entalpii spalania glukozy i etanolu:

$$\Delta H_{\text{ferm}} = \Delta H_{\text{spal}}(\text{glukoza}) - 2\Delta H_{\text{spal}}(\text{etanol}).$$

$$\Delta H_{\text{ferm}} = -84 \text{ kJ/mol} = -0,47 \text{ kJ/g}$$

Zatem całkowite spalanie glukozy dostarcza ok. 34 razy więcej energii niż fermentacja alkoholowa.

Punktacja

- | | | | |
|--|--------------|---|----------|
| 1. - za równanie reakcji utleniania glukozy | | | 1 pkt. |
| - za równanie reakcji utleniania etanolu | | | 1 pkt. |
| 2. - za wzór na obliczanie entalpii utleniania glukozy (z cyklu termodynamicznego, "dodawania reakcji" lub gotowej wiedzy o obliczaniu efektu cieplnego z danych entalpii tworzenia - czyli bez wyprowadzenia) | | | 1 pkt. |
| - za entalpię utleniania glukozy w kJ/mol i kJ/g | 2 × 0,5 pkt. | = | 1 pkt. |
| -za wzór na obliczanie entalpii etanolu (uzyskany j.w.) | | | 1 pkt. |
| - za entalpię utleniania etanolu w kJ/mol i kJ/g | 2 × 0,5 pkt. | = | 1 pkt. |
| - za wniosek iż etanol dostarcza więcej energii niż glukoza | | | 0,5 pkt. |
| 3. - za wartość energetyczną słodyczy w kJ/g | | | 0,5 pkt. |
| - za wartość energetyczną napoju alkoholowego w kJ/g | | | 0,5 pkt. |

- za wniosek iż słodycze dostarczają więcej energii 0,5 pkt.
4. - za równanie reakcji fermentacji alkoholowej 1 pkt.
 - za wzór na entalpię reakcji fermentacji (dowolny z w/w) 1 pkt.
 - za entalpię tej reakcji w kJ/mol i kJ/g glukozy $2 \times 0,5$ pkt. = 1 pkt.
 - za wniosek iż spalanie glukozy dostarcza 34 razy więcej energii niż fermentacja 1 pkt.
- RAZEM ZA ZADANIE 12 pkt.

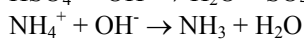
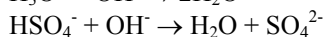
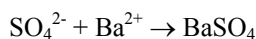
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Obliczamy ilość wprowadzonego amoniaku korzystając z równania stanu gazu doskonałego:

$$pV = nRT$$

$$n = pV/RT, n = (1 \times 10^5 \text{ Pa } 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3) / (8,314 \text{ J/(mol K)} 298 \text{ K}) = 0,01 \text{ mola}$$

W wyniku reakcji kwasu siarkowego(VI) i chlorku amonu z wodorotlenkiem baru powstanie trudno rozpuszczalny siarczan baru oraz amoniak:



Roztwór zawierał początkowo 5 milimoli kwasu siarkowego(VI) (czyli łącznie 10 milimoli jonów H_3O^+ i jonów HSO_4^- oraz łącznie 5 milimoli jonów SO_4^{2-} i HSO_4^-), a także 5 milimoli chlorku amonu (5 milimoli jonów NH_4^+ i 5 milimoli jonów Cl^-). Dodano do niego 10 milimoli amoniaku i 6 milimoli Ba(OH)_2 (6 milimoli jonów Ba^{2+} i 12 milimoli jonów OH^-).

Po reakcji jony SO_4^{2-} i HSO_4^- zostaną usunięte z roztworu, ponieważ utworzą osad BaSO_4 , 5 milimoli jonów Ba^{2+} zostanie związanych w osad.

Jony OH^- pochodzące z roztworu Ba(OH)_2 zobojętnią kwas siarkowy (zużyte zostanie 10 milimoli), pozostałe 2 milimole przereagują z jonami NH_4^+ wytwarzając 2 milimole NH_3 .

W rezultacie po reakcji pozostanie: 1 milimol jonów Ba^{2+} , 5 milimoli jonów Cl^- , 3 milimole jonów NH_4^+ oraz 12 milimoli NH_3 .

NH_3 i jony NH_4^+ tworzą bufor, którego pH obliczymy z równania:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log(\text{liczba milimoli } \text{NH}_3 / \text{liczba milimoli } \text{NH}_4^+)$$

$$\text{pH} = 9,2 + \log(12/3) = 9,8$$

Końcowa objętość roztworu: 100 cm^3

W rezultacie końcowe stężenia jonów wynoszą:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1/100 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{NH}_4^+] = 3/100 = 0,03 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}^-] = 5/100 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9,8} \text{ mol/dm}^3 = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-9,8} \text{ mol/dm}^3 = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = 0 \text{ mol/dm}^3$$

Punktacja:

- Obliczenie ilości moli amoniaku: 2 punkty
 Zapisanie czterech równań reakcji: 2 punkty
 Zbilansowanie ilości moli jonów w roztworze: 4 punkty
 Obliczenie pH (stężenia jonów wodorowych) buforu: 1,5 punktu
 Obliczenie końcowych stężeń jonów: 2,5 punktu

RAZEM ZA ZADANIE

12 punktów

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

A. Alkoholem o masie molowej 32 g/mol może być tylko METANOL

Wzór elementarny produktu redukcji:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = (60/12) : (13,4/1) : (26,6/16) = 5 : 13,4 : 1,67 = 3 : 8 : 1 \quad \text{M}[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}] = 60 \text{ g/mol}$$

Zatem wzór związku: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Może to być tylko alkohol 1-rzędowy (produkt redukcji kwasu za pomocą LiAlH_4). Ze wzoru wynika, że musi być to być alkohol nasycony czyli: 1-propanol $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Kwasem, który w wyniku

redukcji daje 1-propanol jest kwas propanowy (kwas propionowy), zaś wyjściowy związek o przyjemnym zapachu to ester: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ - propionian metylu (propanian metylu).

Punktacja:

- | | |
|--|--------------|
| a. Za wzór metanolu i kwasu propanowego po 0,5 pkt | 1 pkt |
| b. Za ustalenie wzoru produktu redukcji | 1 pkt |
| c. Za ustalenie wzoru estru | <u>2 pkt</u> |
| Razem | 4 pkt |

B.

- a. Zgodnie z regułami CIP podany związek posiada konfigurację S. (**a** - Br, **b** - etyl, **c** - metyl, **d** - H)
- b. Z poniższych struktur tylko związek 1 jest identyczny ze związkiem podanym w zadaniu. (pozostałe posiadają konfigurację R).

Punktacja:

- | | |
|--|------------------|
| a. za prawidłowe określenie ważności podstawników | 1 pkt |
| b. za prawidłowe określenie konfiguracji | 1 pkt |
| c. za prawidłowe określenie równoważności (lub nie) każdego ze związków podanych w punkcie b | po 1 pkt = 4 pkt |
| Razem | 6 pkt |

RAZEM ZA ZADANIE

10 punktów**ROZWIĄZANIE ZADANIA 4**

- 1) $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 2) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

- a) Obliczamy ilość moli CO_2
 $pV = nRT$ $120\text{kPa} \cdot 8,04\text{dm}^3 = n \cdot [8,314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \cdot 290\text{K}$ **$n[\text{CO}_2] = 0,4\text{mola}$**
- b) Obliczamy ilość moli CaCO_3 .
 Z równania 2) wynika, że ilość moli CaCO_3 jest równa ilości moli CO_2 , **$n[\text{CaCO}_3] = 0,4\text{mola}$**
- c) Obliczamy ilość moli CaO . Przyjmujemy $n[\text{CaO}] = x$
 $M[\text{CaO}] = 56,1 \text{ g/mol}$; $M[\text{CaCO}_3] = 100,1\text{g/mol}$; $M[\text{CaCl}_2] = 111\text{g/mol}$.
 Masa mieszaniny początkowej $m_1 = 0,4 \cdot 56,1 + x \cdot 100,1$
 Masa otrzymanego chlorku $m_2 = (0,4 + x) \cdot 111$
 Masa otrzymanego chlorku stanowi 150,61 % masy mieszaniny wyjściowej, zatem:
 $m_2 / m_1 = 1,5061$ stąd $x = 0,6\text{mola}$ **$n[\text{CaO}] = 0,6\text{mola}$**
- d) Obliczamy ilość moli i masę HCl . $M[\text{HCl}] = 36,45 \text{ g/mol}$
 Z równań 1) i 2) wynika, że ilość moli HCl jest dwukrotnie większa od sumy ilości moli CaO i CaCO_3 , zatem 2 ·
 $(0,6 + 0,4)\text{mola} = n[\text{HCl}] = 2\text{mole}$, $2\text{mole} \cdot 36,45 \text{ g/mol} = m[\text{HCl}] = 72,9 \text{ g}$
- e) Obliczamy objętość roztworu HCl .
 2 mole HCl zawarte są w 2000 cm^3 roztworu. **$V[\text{R}] = 2000 \text{ cm}^3$**
- f) Obliczamy masę roztworu HCl .
 $V[\text{R}] \cdot d = 2000 \cdot 1,02 = m[\text{R}] = 2040 \text{ g}$
- g) Obliczamy masę wody w roztworze HCl .
 $m[\text{R}] - m[\text{HCl}] = 2040\text{g} - 72,9\text{g} = m[\text{H}_2\text{O}] = 1967,1 \text{ g}$

Punktacja:

- | | |
|--|----------|
| Za prawidłową odpowiedź w podpunktach a) i b) po 0,5 pkt: 1 punkt | |
| Za prawidłową odpowiedź w podpunkcie c) | 4 punkty |
| Za prawidłową odpowiedź w podpunkcie d) : | 2 punkty |
| Za prawidłową odpowiedź w podpunktach e) , f) i g) po 1 pkt | 3 punkty |

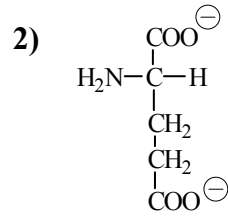
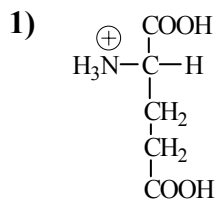
RAZEM ZA ZADANIE

10 punktów**ROZWIĄZANIE ZADANIA 5****A.** d) i f)Aminokwasy białkowe to α -L-aminokwasyAminokwas d) jest β -aminokwasem

Aminokwas f) jest D-aminokwasem

B. W wyniku hydrolizy białek nie może powstać tripeptyd **a)** ponieważ w białkach - w wiązanie peptydowe zaangażowana może być jedynie ta grupa karboksylowa aminokwasu, w stosunku do której, grupa aminowa znajduje się w pozycji α .

C.



Punktacja:

Za prawidłowe wskazanie aminokwasów w punkcie **A)** po 1 pkt:

2 punkty

Za prawidłowe wskazanie tripeptydu w punkcie **B)**

2 punkty

Za prawidłowe wzory w punkcie **C)** po 1 pkt:

2 punkty

RAZEM ZA ZADANIE

6 punktów