

UTTAGNING TILL KEMIOLYMPIADEN 2004

TEORETISKT PROV

2004-03-23

Provet omfattar 6 uppgifter, till vilka du ska ge fullständiga lösningar, om inte annat anges.

Inga konstanter ges i problemtexten. Dessa hämtas vid behov ur tabell.

Du får poäng för korrekt löst deluppgift, även om du inte behandlat hela uppgiften.

Provtid: 180 minuter. Hjälpmedel: Miniräknare, tabell- och formelsamling, millimeterpapper.

Läs Börja lösningen av varje uppgift på ett nytt papper (enkelt A4-ark).
detta Lämna en marginal om minst 3 cm på varje papper.
först! Skriv NAMN, FÖDELSEDATUM och SKOLA på VARJE inlämnat papper.

Uppgift 1 (11 poäng)

Beräkna pH i följande blandning

- $10,0 \text{ cm}^3$ $0,20 \text{ mol/dm}^3$ saltsyra och $40,0 \text{ cm}^3$ $0,050 \text{ mol/dm}^3$ natriumhydroxidlösning
- $25,0 \text{ cm}^3$ $0,25 \text{ mol/dm}^3$ ammoniak och $50,0 \text{ cm}^3$ $0,125 \text{ mol/dm}^3$ salpetersyra
- $40,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ mol/dm}^3$ ättiksyra (HAc) och $60,0 \text{ cm}^3$ $0,50 \text{ mol/dm}^3$ natriumhydroxidlösning

Uppgift 2 (7 poäng)

Både kalciumklorid, CaCl_2 , och natriumklorid kan användas för att smälta snö och is på vintervägar. Ett företag marknadsförde en blandning av dessa två salter under namnet TÖABORT. En kemist ville ta reda på sammansättningen och började med att lösa upp 2,463 g av blandningen i vatten. Alla kalciumjoner fälldes ut genom tillsats av natriumoxalat, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

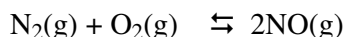
- Skriv formeln för utfällningsreaktionen.

Fällningen tvättades och löstes i svavelsyra varvid allt kalciumoxalat omvandlades till oxalsyra. Oxalysran titrerades med $0,100 \text{ mol/dm}^3$ lösning av kaliumpermanganat, KMnO_4 , i sur miljö varvid koldioxid och mangan(II)joner bildades. För titreringen krävdes $21,62 \text{ cm}^3$ kaliumpermanganatlösning.

- Skriv en balanserad reaktionsformel för reaktionen mellan oxalsyra och permanganatjoner.
- Beräkna masshalten kalciumklorid (i procent) i TÖABORT.

Uppgift 3 (7 poäng)

Kvävgas och syrgas står i jämvikt med kväve(II)oxid enligt sambandet



Vid ca $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ är volymhalten NO i luft 0,10 % som resultat av reaktion mellan luftens syre och kväve.

- Hur ändras halten NO om totaltrycket ökar? Motivera ditt svar.
- Beräkna jämviktskonstanten för jämvikten ovan vid $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Luften antas vid jämvikt bestå av en femtedel syrgas och fyra femtedelar kvävgas.

Uppgift 4 (10 poäng)

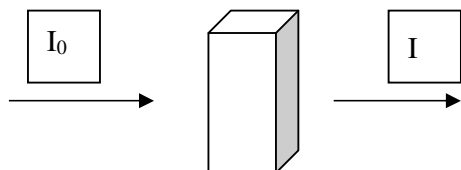
För att bestämma manganhalten i te upphettades 0,48 g teblad tills ljusgrå aska bildades. Askan kokades med en kemikalielösning så att manganet överfördes till permanganatjoner. När lösningen svalnat filtrerades den ner i en 100 cm^3 mätkolv. Kolven fylldes till märket med avjonat vatten. Permanganathalten bestämdes spektrofotometriskt. Absorbansen mättes vid 520 nm och var 0,25. Med hjälp av en kalibreringskurva bestämdes permanganatkoncentrationen.

$[\text{MnO}_4^-] / (\text{mol/dm}^3)$	Absorbans vid 520 nm
$10 \cdot 10^{-4}$	1,38
$5 \cdot 10^{-4}$	0,70
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,35
$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,19
$0,625 \cdot 10^{-4}$	0,095

- Rita en kalibreringskurva. Använd millimeterpapper.
- Beräkna koncentrationen av permanganatjoner i lösningen.
- Beräkna masshalten mangan (i procent) i tesorten.

En labbgrupp som undersökte halten mangan i en tesort fann att lösningen var så svagt violett att endast 5 % av det inkommande ljuset I_0 absorberades vid den spektrofotometriska mätningen, då man använde 1,00 cm kyvett. Därför bytte eleverna från 1,00 cm kyvett till en med längden 10,00 cm.

- Hur mycket av det infallande ljuset bör lösningen ha absorberat då 10 cm kyvetten användes.



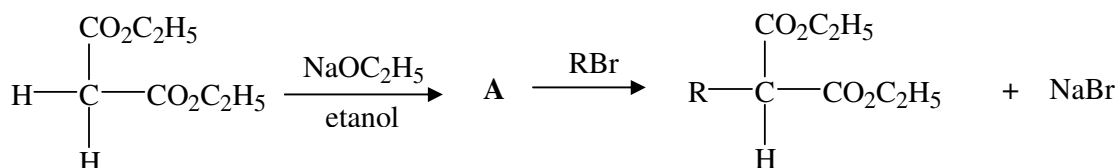
Uppgift 5 (13 poäng)

En av de mest användbara metoderna att framställa karboxylsyror utgår från diethylmalonat $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ och alkylhalider. Diethylmalonat är diylestern av malonsyra (propandisyra), som har formeln $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$. Alkylhaliderna som används är klorider, RCl , och bromider, RBr . Metoden kallas malonsyraestersyntesen.

Syntesen bygger på

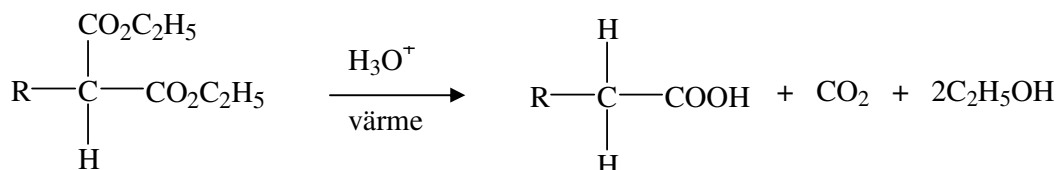
- att α -vätena på malonsyraestern är sura och därför reagerar med ett starkt basiskt ämne som tex natriumetoxid, NaOC_2H_5
- att malonsyra och substituerad malonsyra lätt dekarboxyleras, dvs avger koldioxid.

Nedan visas reaktionsschemat för syntesen:

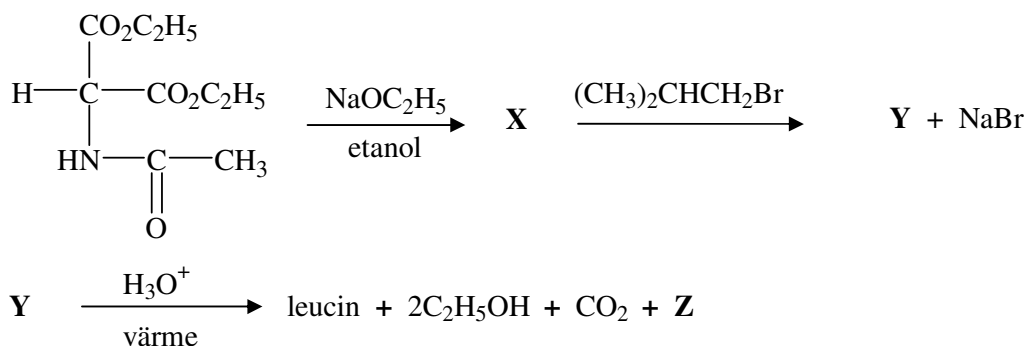


- a) Rita strukturformel för A.

Den alkylerade malonsyraestern hydrolyseras och dekarboxyleras när den upphettas med en syra.



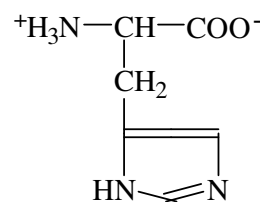
- Propansyra kan framställas med malonsyraestersyntesen, enligt reaktionsschemat ovan. Vilken alkylbromid, RBr , skall användas?
- Leucin (en aminosyra) framställs med malonsyraestersyntesen enligt nedanstående schema. Rita strukturformler för X, Y och Z.



- d) Är en lösning av leucin som framställts på ovanstående sätt optiskt aktiv dvs vriden den planpolariserat ljus? Motivera svaret.

Strukturen för histidin vid $\text{pH} = 7$ visas till höger

- e) Rita strukturformel för den alkylbromid, RBr , man ska utgå ifrån

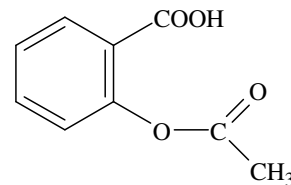


för att syntetisera histidin med malonsyraestersyntesen enligt schemat i c).

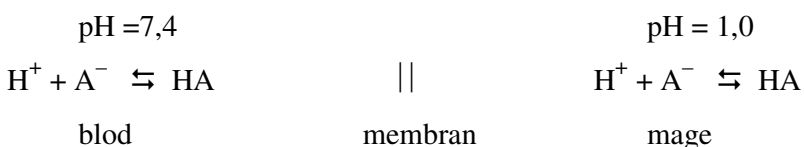
- f) Aminosyror kan kopplas ihop med varandra till peptider. Ge strukturformel för tripeptiden Leu–His–Leu vid pH=7.

Uppgift 6 (12 poäng)

Acetylsalicylsyra är ett allmänt använt läkemedel som är febernedsättande, smärtstillande och som minskar risken för hjärtinfarkt. Kemiskt sett är acetylsalicylsyra en svag enprotonig organisk syra ($pK_a = 3,0$) och en ester. Föreningen är löslig i alkohol och något löslig i vatten. Strukturformeln anges till höger.



En modell som beskriver hur acetylsalicylsyra kommer ut i blodet beskrivs i nedanstående skiss:



Man antar att jonerna H^+ och A^- inte kan tränga igenom det tunna membranet i den organiska vävnaden medan molekylerna HA kan det. En jämvikt ställer in sig så att koncentrationen HA blir densamma på båda sidorna om membranet.

På grund av att HA är olika mycket protolyserad i blodet och i magen kommer koncentrationen av läkemedlet ($[\text{A}^-] + [\text{HA}]$) att vara olika.

- a) Beräkna kvoten $\frac{([\text{A}^-] + [\text{HA}])_{\text{blod}}}{([\text{A}^-] + [\text{HA}])_{\text{mage}}}$

När acetylsalicylsyra får reagera med natriumhydroxidlösning hydrolyseras och neutraliseras den.

- b) Skriv reaktionsformeln för reaktionen mellan acetylsalicylsyra och natriumhydroxidlösning.

För att bestämma halten acetylsalicylsyra i tablettorna går man tillväga på följande sätt: 10 tabletter med en sammanlagd massa av 4,95 g pulvreras. 1,24 g av detta pulver återloppskokas med $50,0 \text{ cm}^3$ $0,450 \text{ mol/dm}^3$ natriumhydroxidlösning tills fullständig reaktion skett. Lösningen överförs till en 100 cm^3 mätkolv och späds till märket. Man titrerar sedan flera gånger $20,00 \text{ cm}^3$ portioner med $0,500 \text{ mol/dm}^3$ saltsyra med fenolftalein som indikator (omslagsintervall för fenolftalein pH 8,0 - 9,6).

Förbrukade volymer saltsyra: $V_1 = 5,40 \text{ cm}^3$, $V_2 = 5,35 \text{ cm}^3$, $V_3 = 5,40 \text{ cm}^3$

- c) Beräkna masshalten acetylsalicylsyra (i procent) i tablettorna.

$pK_a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}) = 2,98$, $pK_a(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-) = 13,1$, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,78$

- d) Acetylsalicylsyra verkar genom att acetylgruppen överförs till den katalytiskt viktigaste aminosyran, serin, i enzymet cyklooxygenas. Därmed förloras cyklooxygenasets förmåga att bilda prostaglandiner, som bl a inducerar smärta. Vad kallas ett sådant ämne som blockerar enzyms aktivitet?

Med tanke på provets omfattning och svårighetsgrad görs inga avdrag för olämpligt antal gällande siffror i svaren. Räknefel som inte leder till uppenbar katastrof tolereras också. Om ett resultat i en deluppgift ska användas i följande deluppgifter, ges full poäng på den senare deluppgiften, även om ett felaktigt ingångsvärde använts, såvida inte resultatet är uppenbart orimligt.

Uppgift 1 (11 p)

- a) $n(\text{HCl}) = 0,010 \text{ dm}^3 \cdot 0,20 \text{ mol/dm}^3 = 0,0020 \text{ mol}$
 $n(\text{NaOH}) = 0,040 \text{ dm}^3 \cdot 0,05 \text{ mol/dm}^3 = 0,0020 \text{ mol}$
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Det återstår en lösning av natriumklorid i vatten där $\text{pH} = 7,00$

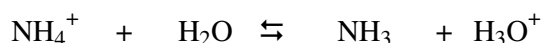
3p

- b) $n(\text{NH}_3) = 0,025 \text{ dm}^3 \cdot 0,25 \text{ mol/dm}^3 = 0,00625 \text{ mol}$
 $n(\text{HNO}_3) = 0,050 \text{ dm}^3 \cdot 0,125 \text{ mol/dm}^3 = 0,00625 \text{ mol}$

Ammoniaken reagerar med vätejonerna från den starka syran salpetersyra.

$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ Slutlösningen innehåller 0,00625 mol ammoniumklorid.

pH i lösningen bestäms av ammoniumjonens protolys i vatten.



C före protolys / (mol/dm^3)	0,0833	—	—
C efter protolys / (mol/dm^3)	$0,0833 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{vilket ger} \quad 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,0833 - x}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow \text{pH} = 5,17$$

4p

- c) $n(\text{HAc}) = 0,040 \text{ dm}^3 \cdot 1,0 \text{ mol/dm}^3 = 0,040 \text{ mol}$
 $n(\text{NaOH}) = 0,060 \text{ dm}^3 \cdot 0,50 \text{ mol/dm}^3 = 0,030 \text{ mol}$

Ättiksyran reagerar med hydroxidjonerna.

$\text{HAc} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$ Slutlösningen innehåller 0,030 mol Ac^- och 0,010 mol HAc.

Då både ättiksyra och acetatjon förekommer i hög koncentration kan pH beräknas direkt ur uttrycket för syrakonstanten.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 0,030}{0,010} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 5,22$$

(Slutlösningen är en buffert och pH kan även beräknas med buffertformeln.)

4p

Uppgift 2 (7 p)

- a) $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$

1p

- b) $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

2p

- c) $n(\text{MnO}_4^-) = 0,100 \cdot 2,162 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 2,162 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1 mol MnO_4^- motsvarar 2,5 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,5 \cdot 2,162 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,405 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow 1 \text{ mol CaC}_2\text{O}_4 \Leftrightarrow 1 \text{ mol CaCl}_2$

$$n(\text{CaCl}_2) = 5,405 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = 5,405 \cdot 10^{-3} \cdot 111,0 \text{ g} = 0,600 \text{ g}$$

$$\text{Massprocent (CaCl}_2) = (0,600 / 2,463) \cdot 100\% = 24,4 \%$$

4p

Uppgift 3 (7 p)

- a) Volymhalten NO blir oförändrad.

En tryckökning medför att tryckökningen motverkas, dvs den totala substansmängden gasformiga ämnen minskar. Eftersom det totala antalet gasmolekyler är lika på de båda sidorna i reaktionsformeln påverkas inte jämviktsblandningens sammansättning.

Svar utan motivering ger inga poäng.

2p

- b) Lika stora volymer av olika gaser (samma p och T) innehåller lika många molekyler (Avogadros lag). Av detta följer att koncentrationen av en gas i en gasblandning är proportionell mot dess volymhalt. Proportionalitetskonstantens storlek är beroende av totaltryck och temperatur.

Om volymhalten i % betecknas x och proportionalitetskonstanten k fås uttrycket för jämviktskonstanten, K :

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\{k \cdot x_{\text{NO}}\}^2}{k \cdot x_{\text{N}_2} \cdot k \cdot x_{\text{O}_2}} = \frac{x_{\text{NO}}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{O}_2}} = \frac{0,10^2}{80 \cdot 20} = 6,2 \cdot 10^{-6}$$

5p

Om ett bestämt totaltryck antagits i beräkningarna ges 4p.

Uppgift 4 (10 p)

- a) Korrekt och snyggt ritad kalibreringskurva med enheter och beteckningar på axlarna.

2p

- b) Ur kalibreringskurvan avläses $c(\text{MnO}_4^-) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

2p

- c) $n(\text{MnO}_4^-) = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,100 \text{ mol} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

1 mol MnO_4^- motsvarar 1 mol Mn

Massa mangan i provet: $1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 54,94 \text{ g} = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ g}$

Masshalten mangan i procent: $(100 \cdot 9,9 \cdot 10^{-4} / 0,48) \% = 0,21 \%$

3p

- d) Absorbans definieras enligt: $A = \lg \frac{I_0}{I}$ där A är absorbansen, I_0 det infallande ljusets intensitet och I det utgående ljusets intensitet.

1,00 cm kyvett: 95% av ljuset släpptes igenom och $A = \lg \frac{1}{0,95} = 0,0223$.

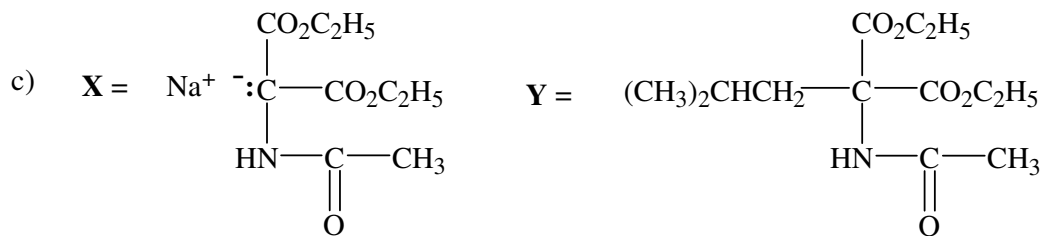
10,00 cm kyvett: Absorbansen blev $10 \cdot 0,0223 = 0,223$ eftersom absorbansen är proportionell mot kyvettlängden (Lambert-Beers lag).

$0,223 = \lg \frac{I_0}{I}$ vilket medför att $\frac{I}{I_0} = 0,60$ d.v.s. 60 % av ljuset släpptes igenom och

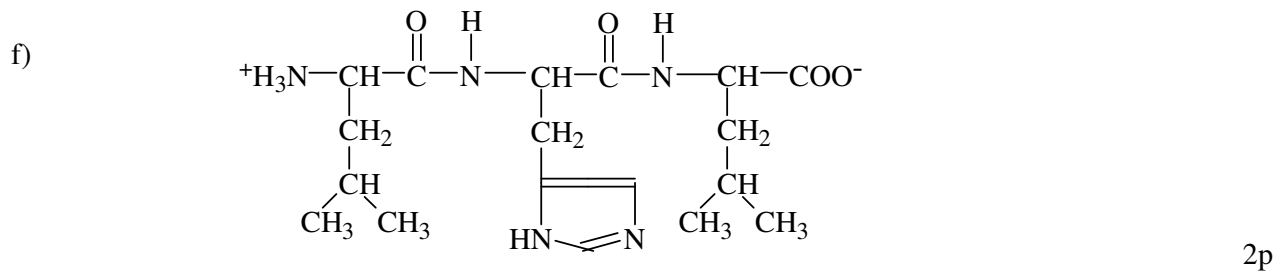
40% absorberades.

3p

Uppgift 5 (13 p)



d) Nej. Det bildas lika mängder av de båda stereoisomererna (ett racemat). Dessa vrider planpolariserat ljus lika mycket men åt olika håll.
Svar utan motivering ger inga poäng. 2p



Uppgift 6 (12 p)

a) I både blod och i mage gäller: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

I blodet:

$$10^{-3} = \frac{10^{-7,4} \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$10^{-3} \cdot [HA] = 10^{-7,4} \cdot [A^-]$$

$$[A^-] = 10^{4,4} \cdot [HA]$$

$$[HA] + [A^-] = [HA] \cdot (1 + 10^{4,4})$$

I magen

$$10^{-3} = \frac{10^{-1,0} \cdot [A^-]}{[HA]}$$

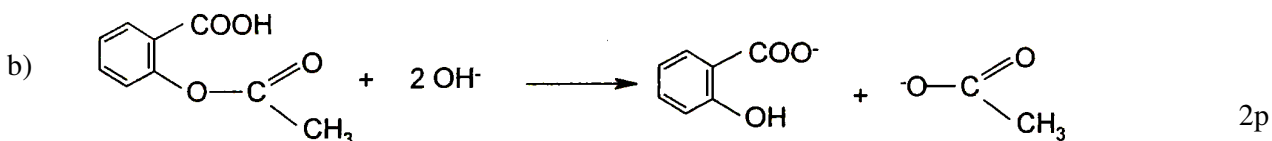
$$10^{-3} \cdot [HA] = 10^{-1,0} \cdot [A^-]$$

$$[A^-] = 10^{-2,0} \cdot [HA]$$

$$[HA] + [A^-] = [HA] \cdot (1 + 10^{-2,0})$$

Eftersom $[HA]$ i blodet och i magen är lika stor så gäller:

$$\frac{([A^-] + [HA])_{blod}}{([A^-] + [HA])_{mage}} = \frac{[HA] \cdot (1 + 10^{4,4})}{[HA] \cdot (1 + 10^{-2,0})} = \frac{1 + 10^{4,4}}{1 + 10^{-2,0}} = \frac{25120}{1,01} \approx 2,5 \cdot 10^4 \quad 4p$$



- c) Genomsnittligt förbrukad volym HCl -lösning vid titreringarna: $5,383 \text{ cm}^3$.
 Förbrukad substansmängd HCl: $5,383 \cdot 10^{-3} \cdot 0,500 \text{ mol} = 2,692 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 1 mol HCl motsvarar 1 mol NaOH
 Substansmängd NaOH titrerkolven: $2,692 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Substansmängd NaOH mätkolven: $5 \cdot 2,692 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,346 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 Substansmängd NaOH före reaktion med acetylsalicylsyra: $0,450 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $= 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 Substansmängd NaOH som reagerat med acetylsalicylsyra: $(2,25 \cdot 10^{-2} - 1,346 \cdot 10^{-2}) \text{ mol}$
 $= 9,042 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 1 mol NaOH motsvarar 0,5 mol acetylsalicylsyra.
 Substansmängd acetylsalicylsyra i 1,24 g av tablettarna: $0,5 \cdot 9,042 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $= 4,521 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Massa acetylsalicylsyra i 1,24 g av tablettarna: $180,16 \cdot 4,521 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 0,8145 \text{ g}$
 Masshalten acetylsalicylsyra i tablettarna i procent: $(100 \cdot 0,8145 / 1,24) \% = 65,7 \% \quad 4p$

- d) Inhibitor eller hämmare $2p$

EXPERIMENTELLT PROV 2004-03-24

SVAR OCH RÄTTNINGSMALL TILL DET EXPERIMENTELLA PROVET 2004-03-24

Kemiolympiaden 2004

Andra uttagningen 2004-03-23--24

Försändelsen innehåller:

Anvisningar till ledaren för det experimentella provet 1 sida
Överlämnas utan dröjsmål till kemiansvarig lärare

Resten av materialet förvaras under sekretess till omedelbart före proven.

Teoretiskt prov 2004-03-23 4 sidor
Experimentellt prov 2004-03-24 2 sidor

Kopieras i erforderligt antal exemplar omedelbart före proven.

Svar och rättningsmall till det teoretiska provet 4 sidor
Svar och rättningsmall till det experimentella provet 1 sida
Rättningsprotokoll 1 sida

Överlämnas till ansvarig lärare i anslutning till provets genomförande.

TOTALT 13 sidor