

## Lukion kemiakilpailu keskiviikkona 1.11.2023

### Avoimen sarjan tehtävien ratkaisut, yht. 82 p.

#### Tehtävä 3. Väkevän rikkihapon laimentaminen, yhteensä 10 p

Rikkihappo on kemikaali, jota on osattu valmistaa jo 1700-luvulta lähtien. Vuonna 2005 rikkihapon kulutus maailmanlaajuisesti oli 190 miljoonaa tonnia. Rikkihappoa käytetään lannoitteiden, väriaineiden, lääkkeiden ja räjähteiden valmistuksessa sekä öljynjalostuksessa ja metallurgisissa prosesseissa. Rikkihappo on monelle tuttu myös autojen akuista. Väkevä rikkihappo sisältää 98 massa-% rikkihappoa ja sen tiheys on 1,832 g/ml.

(Mikäli vastasit tähän tehtävään jo perussarjan kokeessa, kirjoita vastaukseksi joka vastauslaatikkoon "tehtävään on vastattu perussarjan kokeessa".)

##### 6.1 Mikä on rikkihapon molekyylikaava?



##### 6.2 Laske väkevän rikkihappoliuoksen konsentraatio yksikössä mol/l.

Tarkastellaan yhtä litraa rikkihappoa

$$m(\text{rikkihappoliuos}) = \rho(\text{rikkihappo}) \cdot V(\text{rikkihappo})$$

$$m(\text{rikkihappoliuos}) = 1,832 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot 1000 \text{ ml} = 1\,832 \text{ g} \quad 1\text{p}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,98 \cdot 1\,832 \text{ g} = 1793,36 \text{ g} \quad 1\text{p}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1\,793,36 \text{ g}}{98,086 \text{ g/mol}} = 18,304 \text{ mol} \quad 1\text{p}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{rikkihappoliuos})} = \frac{18,304 \text{ mol}}{1,00 \text{ l}} \approx 18,3 \text{ mol/l} \quad 1\text{p}$$

##### 6.3 Kuinka suuri tilavuus väkevää 98-m% rikkihappoa tarvitaan, kun halutaan valmistaa laimentamalla 500 ml 1,0 M rikkihappoa?

Väkevästä rikkihaposta siirrettävä rikkihapon ainemäärä tulee olla sama, kuin 1 M liuoksen rikkihapon ainemäärä.

$$n_1 = n_2 \quad 1\text{p}$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

$$V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} \quad 1\text{p}$$

$$V_1 = \frac{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,500 \text{ l}}{18,304 \text{ mol/l}} = 0,02731 \text{ l} \approx 27,3 \text{ ml} \quad 1\text{p}$$

#### 6.4 Mitä seikkoja rikkihappoliuoksen valmistuksessa tulee ottaa huomioon?

”Ensin vesi, sitten happo, muuten tulee käteen rakko.” / Reaktio on eksoterminen ja vapauttaa lämpöä. 1p

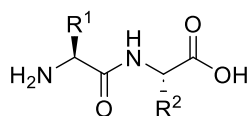
Rikkihappo on **voimakkaasti syövyttävää**, joten on käytettävä suojahanskoja suojalasien ja takin lisäksi. 1p

#### Tehtävä 4. Akeepuun dipeptidi, yhteensä 12 p

**Trooppisista Länsi- ja Keski-Afrikassa kasvavista akeepuun siemenistä eristettiin pieni määrä dipeptidiä A . Dipeptidi on kahdesta aminohaposta amidisidoksella muodostuvat peptidi. Käyttäen alla olevaa A :n analyysiraporttia ja taulukkokirjan aminohappolistaa, vastaa seuraaviin kysymyksiin.**

##### 4.1 Mikä on dipeptidi A:n empiirinen kaava? [3 p]

Dipeptidi koostuu kahdesta amidisidoksella liittyneestä aminohaposta. Molekyylin **A** on siis oltava muotoa:



Tehtävänä on selvittää nyt ryhmät  $R^1$  ja  $R^2$ , jolloin dimeerin muodostavat aminohapot selviävät.

Alkuaineanalyysin perusteella **A**:n suhdekaava on kokonaislukuina

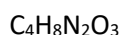
Alkuaine	Massaprosentti	massa 100 g näytteessä	Moolimassa	ainemäärä, $n = \frac{m}{M}$	ainemäärien suhde
C	36,36 %	36,36 g	12,01 g/mol	3,0275 mol	2,00
H	6,10 %	6,10 g	1,01 g/mol	6,0516 mol	4,00
N	21,20 %	21,20 g	14,01 g/mol	1,5132 mol	1,00
O	36,33 %	36,33 g	16,00 g/mol	2,2706 mol	1,50

(Huom: Suoraan laskemalla saadaan kertoimet  $C_2H_4N_1O_{1.5}$  joka täytyy kertoa kahdella, jotta päästään eroon murtokertoimesta)

Empiirinen kaava on:  $(C_4H_8N_2O_3)_n$

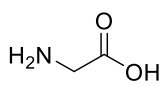
##### 4.2 Mikä on dipeptidi A:n molekyylikaava? [3 p]

Massaspektrin mukaan **A**:n molekyyli-ionin massa on 132. Tämän perusteella  $n = 1$  ja yhdisteen molekyylikaava on

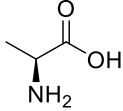


### 4.3 Mikä on dipeptidi A:n rakennekaava? Perustelee rakenteesi hyödyntäen analyysiraportin tietoja. [6 p]

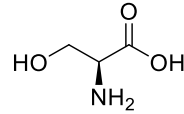
Tutkitaan mahdollisia aminohappoja taulukkokirjasta. Tässä tapauksessa ollaan kiinnostuneita vain aminohapoista, joiden moolimassa  $M$  on reippaasti alle molekyyli-ionin massa 132.



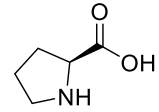
$M(\text{gly}) = 57,051 \text{ g/mol}$



$M(\text{ala}) = 71,078 \text{ g/mol}$

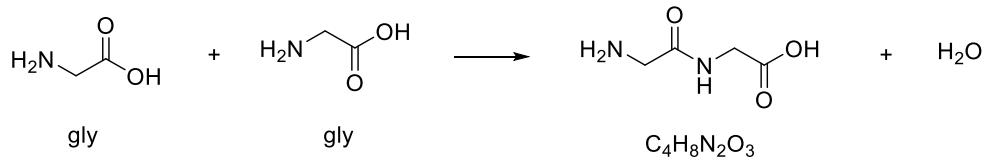


$M(\text{ser}) = 87,077 \text{ g/mol}$

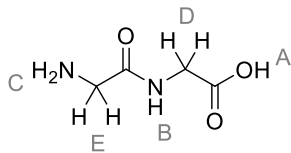


$M(\text{pro}) = 97.115 \text{ g/mol}$

Vertaamalla näistä syntyviä dipeptidejä, huomataan että molekyylikaavaan  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  ei sovi mikään muu vaihtoehto kuin kahdesta glysiinistä muodostuva dimeeri: gly-gly. Muissa vaihtoehdoissa on liikaa hiiliatomeja!



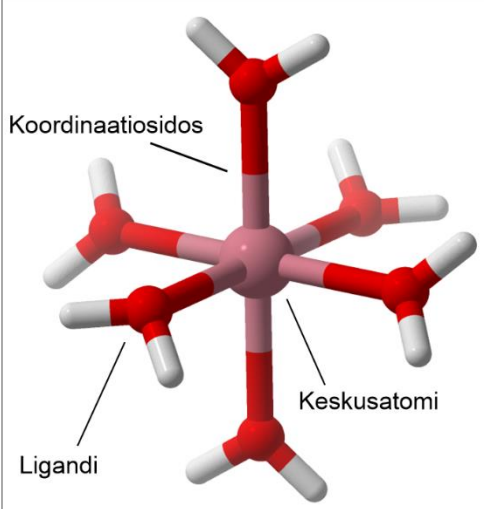
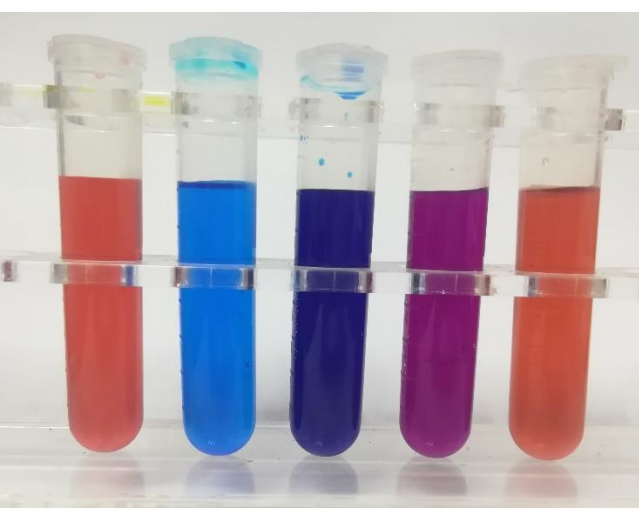
Tutkitaan NMR-dataa. Spektrin perusteella **A**:ssa on viidentyyppisiä vetyjä. Tämä vastaa gly-gly:n rakennetta. NMR-spektri vahvistaa siis aiemman analyysin. Mikäli näin ei olisi, **A**:n rakenteessa olisi jotain pielessä.



Tarkastellaan lopuksi optista kiertokulmaa. Se on  $0^\circ$ , joten **A** on joko raseeminen seos tai akiraalinen (= ei-kiraalinen). Kaikki aminohapot akiraalista glysiiniä lukuunottamatta ovat luonnossa vain yhtä enantiomeeriä, joten raseeminen seokkaan ei ole mahdollinen. Ainoa mahdollinen dipeptidi, joka ei ole kiraalinen on väistämättä glysiini-glysiini, koska glysiinissä ei ole stereogeenistä keskusta. Käyttämällä tätä tietoa aikaisemmassa vaiheessa, voidaan rakenteeseen gly-gly päätyä välittömästi.

### Tehtävä 5. Koboltin kompleksiyhdisteitä, yhteensä 5 p

Koboltti on siirtymämetalli, joka muodostaa kauniita värillisiä liuoksia. Liuoksen väri riippuu muodostuvasta kobolttikompleksista. Kompleksiyhdiste koostuu keskusatomista tai -ionista, joka on ympäröity ligandeilla. Tyypillisesti ligandeja on 4, 6 tai 8 kappaletta ja ne kiinnittyvät keskusatomiin koordinaatiosidoksella. Kompleksi-ioni merkitään hakasulkeilla. Laskemalla keskusatomin ja ligandien varaukset yhteen saadaan kompleksi-ionin kokonaisvaraus, joka merkitään hakasulkeiden jälkeen oikeaan yläkulmaan.

5.A Kompleksiyhdisteen rakenne	5.B Eräiden koboltin kompleksiyhdisteiden värejä
	

5.1 Mikä on koboltin hapetusluku kompleksissa:  $[\text{Co}(\text{OH})_2]^+$

Koboltin hapetusluku on: + 3 (2 p)

5.2 Mikä on koboltin hapetusluku kompleksissa:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

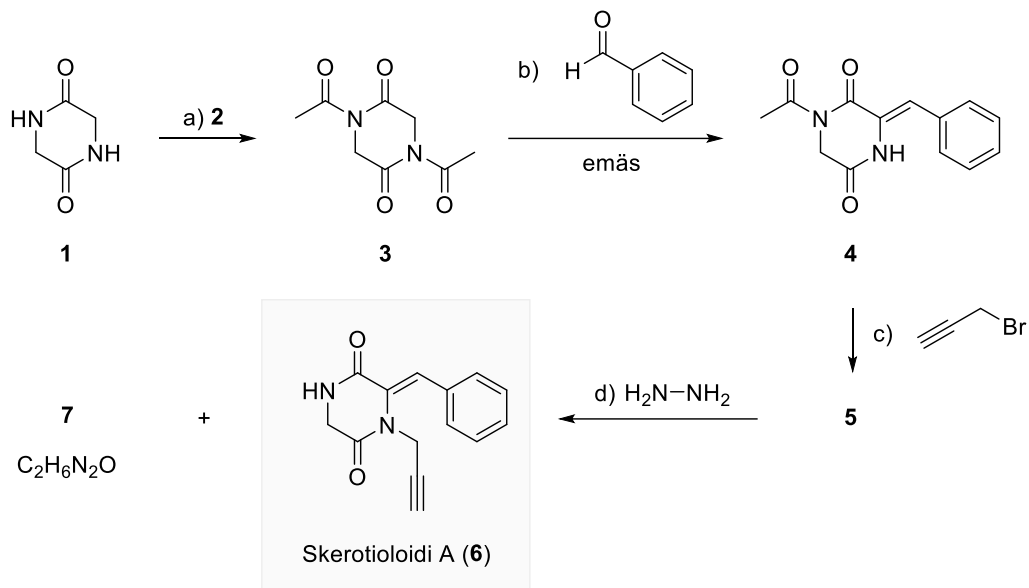
Koboltin hapetusluku on: +3 (1 p)

5.3 Mikä on koboltin hapetusluku kompleksissa :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BrCl}]$

Koboltin hapetusluku on: +2 (2 p)

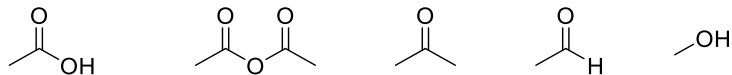
**Tehtävä 6. Merisienialkaloidin synteesi, yhteensä 18 p**

Sklerotioloidi A (6) on Etelä-Kiinan mereltä kerätyistä *Aspergillus sclerotiorum* -merisienistä eristetty alkaloidi. Sklerotioloidi A:lle kehitettiin Aalto-yliopistossa alla esitetty synteettinen valmistusreitti. Voit käyttää apuna MarvinSketch-tiedostoa johon on piirretty valmiiksi synteesisireitin välituotteita.



**Kaavio 1:** Sklerotioloidi A:n synteesisireitti

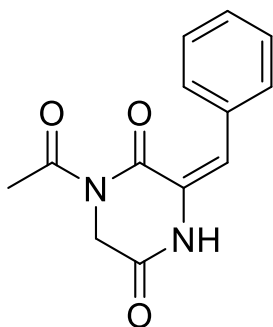
**6.1** Mikä/mitkä seuraavista yhdisteistä soveltuvat käytettäväksi yhdisteenä 2 reaktiossa a)? [2 p]



Pisteytys: Jos valittu etikkahappo ja/tai etikkahappoanhydridi. 2 p

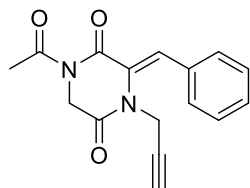
**6.2** Reaktiossa b) syntyi pieniä määriä yhdisteen 4 stereoisomeeriä. Piirrä tämän stereoisomeerin rakenne. [2 p]

Pisteytys: Jos piirretty seuraava rakenne. Selitys: *cis-trans* isomeria. Vain rakenne riittää. 4 p



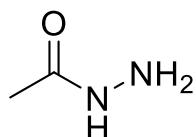
**6.3 Reaktio c) on substituutio. Päättele ja piirrä yhdisteen 5 rakenne. [4 p]**

Pisteytys: Jos piirretty seuraava rakenne. Selitys: Typpi hyökkää ja lohkaisee bromidin irti lähtevänä ryhmänä. Päätelyn apuna voi käyttää sklareolidi A:n rakennetta. Vain rakenne riittää 2 p

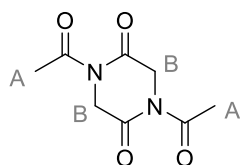


**6.4 Päättele ja piirrä yhdisteen 7 rakenne, jota muodostuu skerotioloidi A:n lisäksi reaktiossa d), kun yhdistettä 5 käsitellään hydratsiinilla H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>. [4 p]**

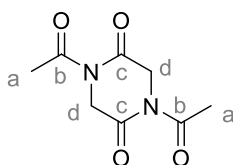
Pisteytys: Jos piirretty seuraava rakenne 2 p. Selitys: Asetyyliryhmä tekee substituution hydratsiinin kanssa. Voidaan päätellä vertaamalla lähtöainetta ja sklerotioloidi A:n rakennetta + hyödyntämällä hydratsiinin rakennetta. Selitystä ei tarvita. 2 p



**6.5 Alla esitetyt <sup>1</sup>H ja <sup>13</sup>C NMR-spektrit on mitattu yhdelle reitin molekyyleistä 2–6. Mille? Perustele. [4 p]**



Protonit



Hiilet

Pisteytys: Oikein valittu rakenne 1 p. Perustelu 2 p: <sup>1</sup>H:ssa kaksi piikkiä, rakenteessa oltava kahdentyyppisiä vetyjä, merkitty rakenteeseen A ja B. <sup>13</sup>C:ssä neljä piikkiä, rakenteessa siis neljäntyyppisiä hiiliä. Rakenne **3** on ainoa, jossa on kahdentyyppisiä vetyjä ja neljäntyyppisiä hiiliä, koska molekyyli on symmetrinen. Kaikissa muissa rakenteissa piikkejä olisi paljon enemmän. [2 p]

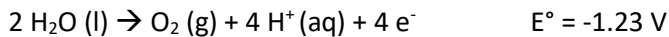
## Tehtävä 7. Esineen kuparointi elektrolyyttisesti, yhteensä 19 p

Esinettä kuparointiin elektrolyyttisesti. Elektrolyyttiliuos sisälsi alussa 0,200 mol/l kupari(II)sulfaattia ja 1,000 mol/l rikkihappoa ja sen tilavuus oli 250,0 ml. Liuokseen lisättiin kuparointava esine ja inertti hiilielektrodi. Jännite oli kytkettynä 30,00 minuuttia ja elektrolyysivirta oli koko ajan 0,420 A. Kuparointavan esineen massa kasvoi 180,0 mg. Katodilla kehittyi myös vetyä, mutta vain osa siitä saatiin kerättyä talteen. Vetyä kerättiin 22,2 ml mitattuna lämpötilassa 22,0 °C ja paineessa 1,000 bar.

Faradayn vakio,  $F = 96\,485 \text{ As/mol}$ .

### 7.1 Mikä kemiallinen reaktio tapahtuu anodilla? (2 p)

Hapettuminen:



### 7.2 Mitkä kemialliset reaktiot tapahtuvat katodilla? (4 p)

Pelkistymisreaktiot:



7.3 Laske jännitelähteen katodille siirtämä kokonaisvaraus,  $Q$ , coulombeina. Yksi coulombi vastaa varausta, jonka yhden ampeerin sähkövirta kuljettaa sekunnin aikana. (3 p)

$$Q = It = 0,420 \text{ A} \cdot 30 \cdot 60 \text{ s} = 756 \text{ As} = 756 \text{ C}$$

7.4 Laske kuparin pelkistämiseen kulunut varaus.

$$Q = It = nzF = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} \cdot z \cdot F = \frac{0,180 \text{ g}}{63,546 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 2 \cdot 96\,485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} = 546,61 \text{ As} \approx 547 \text{ C}$$

7.5 Kuinka monta prosenttia jännitelähteen tuottamasta sähkövarauksesta saatiin hyödynnettyä esineen kuparointiin?

$$\frac{546,61 \text{ C}}{756,00 \text{ C}} \cdot 100 \% \approx 72\%$$

7.6 Kuinka monta prosenttia muodostuneesta vedystä saatiin kerättyä talteen.

Ol. Kuparointiin käyttämätön varaus kului vedyn pelkistymiseen. Tällöin veden pelkistymiseen kulunut varaus  $Q = 756,00 \text{ C} - 546,61 \text{ C} = 209,39 \text{ C} = 209,39 \text{ As}$

$$Q = It = nzF, \text{ jolloin } n(\text{H}_2) = \frac{Q}{zF} = \frac{209,39 \text{ As}}{2 \cdot 96\,485 \text{ As/mol}} = 0,001\,085 \text{ mol}$$

ideaalikaasun tilanyhtälöstä

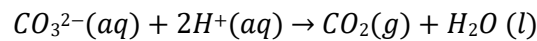
$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2) \cdot RT}{p} = \frac{0,001\,085 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 295,15 \text{ K}}{100\,000 \text{ Pa}} = 0,000\,026\,63 \text{ m}^3 = 26,63 \text{ ml}$$

$$\frac{22,2 \text{ ml}}{26,63 \text{ ml}} \cdot 100 \% \approx 84 \%$$

## Tehtävä 8. Kahden karbonaatin analyysi, yhteensä 16 p

Kahden karbonaattimineraalin ( $\text{MCO}_3$  ja  $\text{M}'\text{CO}_3$ ) seoksen koostumus määritettiin joukolla kokeita. Kun 500,0 mg seosta lisättiin veteen ja se titrattiin 0,500 mol/l typpihapolla, havaittiin, että hapon kokonaiskulutus oli 17,95 ml. Kun titratulle liuokselle tehtiin liekkikoe, havaittiin liekissä oranssinpunainen väri. Titrauksen jälkeen toinen seoksen metalli-ioneista värjäsi liuoksen vaaleanpunaiseksi.

### 8.1 Kirjoita titrauksen reaktioyhtälö.



Pisteytys: 4 p

Voi kirjoittaa myös kaksi erillistä yhtälöä eri mineraaleille TAI kirjoittaa yhtälöt vetykarbonaatti-ionin ja sen jälkeen hiilidioksidin ja veden muodostumiselle. Jos titrattu vain vetykarbonaatiksi, 2 p.

### 8.2 Mikä toinen seoksen metalli-ioneista oli liekkikokeen perusteella?

$\text{Ca}^{2+}$ . Myös  $\text{Sr}^{2+}$  hyväksytään, koska MAOL:ssa näiden liekkikokeiden värit näyttävät hyvin samalta. Loppulasku korjataan vastaavasti, jos käytetty  $\text{Sr}^{2+}$ .

Pisteytys: 2 p

### 8.3 Mikä toinen seoksen metalli-ioneista todennäköisesti oli titratun liuoksen värin perusteella?

Kyseessä on  $\text{Co}^{2+}$ :n akvakompleksi. Tämän väri löytyy MAOL:sta (vinkkiä antaa myös aiempi tehtävä).

Pisteytys: 2 p

### 8.4 Laske seosnäytteen massaprosenttinen koostumus.

Kyseessä siis  $\text{CaCO}_3$  ja  $\text{CoCO}_3$ . Jos näytteessä on kalsiumkarbonaattia x g, on siinä koboltti(II)karbonaattia (0,5 – x g). Titrauksesta saadaan karbonaatti-ionin kokonaisainemäärä, joka on puolet titrauksessa käytetyn hapon ainemäärästä.

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CoCO}_3} = 118,94 \text{ g/mol}$$

$$\frac{x \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol}} + \frac{(0,5000 - x) \text{ g}}{118,94 \text{ g/mol}} = \frac{1}{2} \cdot 0,500 \text{ mol/l} \cdot 0,01795 \text{ l} = 0,0044875 \text{ mol}$$

$$x \text{ g} + \frac{100,09 \text{ g/mol} \cdot (0,5000 - x) \text{ g}}{118,94 \text{ g/mol}} = 100,09 \text{ g/mol} \cdot 0,0044875 \text{ mol}$$



$$118,94 \text{ g/mol} \cdot x \text{ g} + 100,09 \text{ g/mol} \cdot (0,5000 - x) \text{ g} \\ = 118,94 \text{ g/mol} \cdot 100,09 \text{ g/mol} \cdot 0,0044875 \text{ mol}$$

$$118,94 \text{ g/mol} \cdot x \text{ g} - 100,09 \text{ g/mol} \cdot x \text{ g} \\ = 53,4223 \dots \text{ g}^2/\text{mol} - 50,045 \text{ g}^2/\text{mol} \\ \approx 3,377 \text{ g}^2/\text{mol}$$

$$x \approx 0,179$$

500 mg:n näyte sisälsi siis 179 mg kalsiumkarbonaattia eli 35,8 m-%.

Koboltti(II)karbonaattia oli näytteessä  $0,5000 \text{ g} - 0,179 \text{ g} = 0,321 \text{ g}$  eli 64,2 m-%.

Pisteytys:

Karbonaatin ainemäärän muotoilu x ja (0,5000 - x) TAI vastaava suoraan massaprosentteina  $x \cdot 0,500$  ja  $(1-x) \cdot 0,500$  2p

Karbonaatin ainemäärän ilmaisu titrauksesta 3 p (jos unohdettu kerroin "1/2", vain 1 p)

Yhtälön ratkaisu 2 p

Massaprosentit oikein 1 p (jos jompikumpi väärin, 0 p)