

Lukion kemiakilpailu keskiviikkona 30.10.2024

Avoimen sarjan tehtävien ratkaisut, yht. 60 p.

3. Metsät ovat suomalaisten tärkein luonnonvara. Suomalaisen metsän arvioitu kasvutahti on noin 103 miljoona kuutiometriä vuosittain. Metsillä on monta tärkeää tehtävää virkistyskäytöstä vientitalouteen ja suomalaisesta puusta voidaankin valmistaa monenlaisia erilaisia tuotteita.

(Tämä tehtävä on sama kuin perussarjan tehtävä 4.)

3.1 Erästä puusta valmistettavaa yhdistettä analysointiin laboratoriossa.

5,010 grammassa tätä yhdistettä todettiin olevan 1,977 g hiiltä, 0,398 g vetyä ja 2,633 g happea. Laske yhdisteen suhdekaava.

Puusta valmistettavan yhdisteen suhdekaava:

Selvitetään ensin hiilen, vedyn ja hapen ainemäärät

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)} = \frac{1,977 \text{ g}}{12,01 \text{ g/mol}} = 0,1646 \text{ mol}$$

$$n(H) = \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{0,398 \text{ g}}{1,008 \text{ g/mol}} = 0,3948 \text{ mol} \quad (1 \text{ p})$$

$$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{2,633 \text{ g}}{16,00 \text{ g/mol}} = 0,1646 \text{ mol} \quad (1 \text{ p})$$

Ainemäärien suhde on siis

$$n(C) : n(H) : n(O) = 0,1646 \text{ mol} : 0,3948 \text{ mol} : 0,1646 \text{ mol}$$

$$n(C) : n(H) : n(O) \approx 1 : 2,4 : 1 \quad \times 5 \quad (1 \text{ p})$$

$$n(C) : n(H) : n(O) \approx 5 : 12 : 5$$

$$\text{Suhdekaava on siis } (C_5H_{12}O_5)_x \quad (1 \text{ p})$$

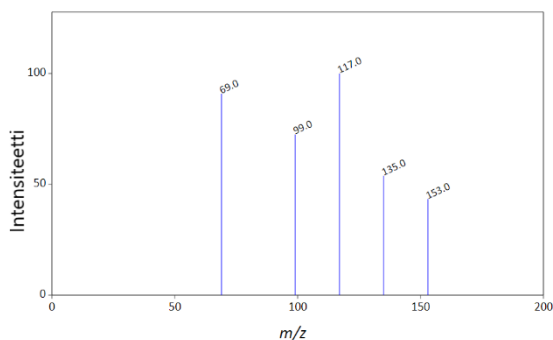
3.2 Määritä yhdisteen molekyylikaava alla olevaa spektriä apuna käyttäen.

Massaspektrin raskaimman molekyyli-ionin massa on 153. Tällöin

$$x \cdot M(C_5H_{12}O_5) = 152$$

$$x = \frac{152}{M(C_5H_{12}O_5)} = \frac{152}{152,146} \approx 1 \quad (1 \text{ p})$$

Yhdisteen molekyylikaava on siis $C_5H_{12}O_5$ (1p)



3.3 Yhdisteestä ajettiin myös IR-spektri.

Mitä funktionaalisia ryhmiä yhdiste sisältää käytettävissä olevien tietojen perusteella.

IR-spektristä nähdään, että yhdisteestä löytyy hydroksiryhmän absorptio alueella 3400-3100 cm^{-1} . Spektrissä ei ole karbonyyli-, karboksyyli-, amino- tai alkenyyliyhdisteille tyypillisiä absorptioalueita.

Oikeat vastaukset pudotusvalikkovaihtoehdoin alla.

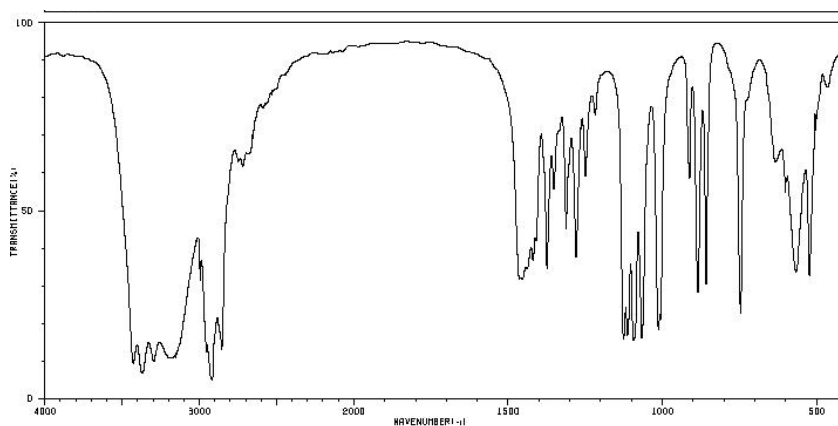
Karbonyyliryhmä: Ei, ei löydy yhdisteen rakenteesta (1 p)

karboksyyliyhdiste: Ei, ei löydy yhdisteen rakenteesta (1 p)

Hydroksiryhmä: Kyllä, löytyy yhdisteen rakenteesta (1 p)

Aminoryhmä: Ei, ei löydy yhdisteen rakenteesta (1 p)

Alkenyyliyhdiste: Ei, ei löydy yhdisteen rakenteesta (1 p)



Spektrin lähde: SDDBS: <https://sdbs.db.aist.go.jp/CompoundLanding.aspx?sdbno=10072>

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

3.4 Mikä yhdiste voisi olla kyseessä? Piirrä myös yhdisteen rakennekaava.

Kyseinen yhdiste on ksylitoli eli (2R,3R,4S)-1,2,3,4,5-pentahydroksipentaani

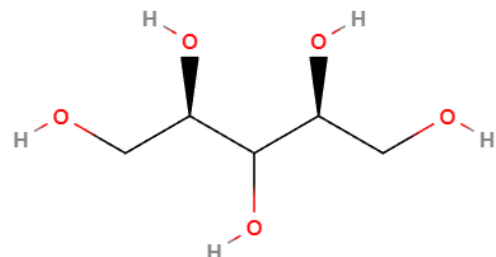
Pisteytys:

Esitetty molekyylikaavaa vastaava rakennekaava (1 p).

Rakenteessa vain oikeita funktionaalisia ryhmiä (1 p).

Päätelty, että kyseessä on ksylitoli (1 p).

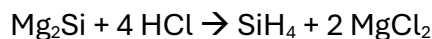
Piirretty ksylitolin oikea rakenne (1 p).



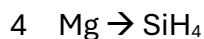
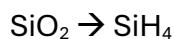
4 Silaanin valmistus

Silaani eli SiH_4 on väritön, pahalta haiseva kaasu, jota käytetään piin valmistuksessa. Silaania voidaan valmistaa reaktiolla, jossa magnesiumsilisidi eli Mg_2Si reagoi vetykloridin kanssa. Sivutuotteena muodostuu magnesiumkloridia. Magnesiumsilidiä puolestaan valmistetaan reaktiolla, jossa piidioksidi ja metallinen magnesium reagoivat keskenään. Tämän reaktion sivutuotteena muodostuu magnesiumoksidia.

4.1 Tasapainota reaktioyhtälöt, jotka kuvaavat magnesiumsilisidin valmistamista sekä silaanin valmistamista magnesiumsilisidistä (yhteensä kaksi reaktioyhtälöä). (4 p)



4.2 Kuinka suuri tilavuus silaania voi enintään muodostua, jos reaktioihin on käytettävissä 50,0 g piidioksidia, 40,0 g metallista magnesiumia ja 500,0 ml 2,50 mol/l vetykloridin vesiliuosta? Voit olettaa silaanin muodostumisreaktion lämpötilaksi 50,0 °C ja paineeksi 101,325 kPa. (6 p)



SiO₂:

$$n(\text{SiO}_2) = 50 \text{ g} / 60.985 \text{ g/mol} = 0.83215 \text{ mol} \rightarrow n(\text{SiH}_4) = 0.83215... \text{ mol}$$

Mg:

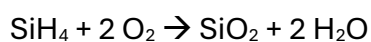
$$n(\text{Mg}) = 40 \text{ g} / 24.305 \text{ g/mol} = 1,6457 \text{ mol} \rightarrow n(\text{SiH}_4) \approx 0.4114 \text{ mol}$$

HCl:

$$n(\text{HCl}) = 0,5 \text{ l} \cdot 2,5 \text{ mol/l} = 1,25 \text{ mol} \rightarrow n(\text{SiH}_4) = 0,3125 \text{ mol} : \text{HCl rajoittaa}$$

$$pV = nRT \rightarrow V = (0.3125 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ kPa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 323,15 \text{ K}) / 101,325 \text{ kPa} \approx 8,29 \text{ l}$$

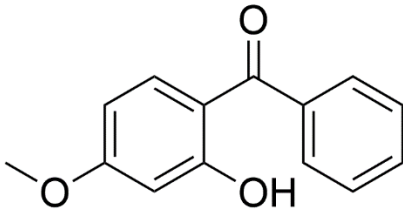
4.3 Silaani on hyvin reaktiivinen kaasu. Esitä paras arviosi sille, mitä tuotteita voi muodostua, jos silaani pääsee reagoimaan ilman hapen kanssa. (2 p)



5 Aurinkorasvan kemiaa

5.1 BP-3 on orgaaninen yhdiste, jota on käytetty laajasti aurinkovoiteissa. Sen on havaittu vahingoittavan vesistöjä, minkä vuoksi sitä sisältävät aurinkovoiteet on kielletty esim. Havaijilla. BP-3:n rakenne on esitetty alla. Tunnista BP-3:n funktionaaliset ryhmät.

BP-3:n rakennekaava



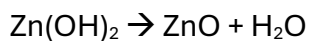
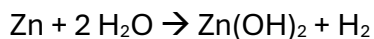
Ketoniryhmä

Fenolinen hydroksyyli/hydroksiryhmä

Eetterihappi

Aromaattinen rengas

5.2 Fysikaaliset aurinkosuojat käyttävät titaanidioksidia tai sinkkioksidia orgaanisten UV-filtterimolekyylien sijaan. Laboratoriomittakaavassa sinkkioksidia voidaan valmistaa reaktiossa, jossa metallista sinkkiä elektrolysoidaan vesiliuoksessa, jolloin muodostuu valkoinen sinkkiä sisältävä saostuma sekä erästä kaasua. Kun valkoista saostumaa kuumennetaan, muodostuu sinkkioksidia. Kirjoita sinkkioksidin valmistamista kuvaavat kaksi tasapainotettua reaktioyhtälöä. Tunnista ensimmäisessä reaktiossa hapettava ja pelkistävä alkuaine.



Hapettuu: Zn

Pelkistyy: H

5.3 Kuinka suuri massa sinkkioksidia voi muodostua, kun elektrolysoinnissa käytetään 150 mA:n virtaa 30 minuutin ajan?

$$I t = n z F, z = 2$$

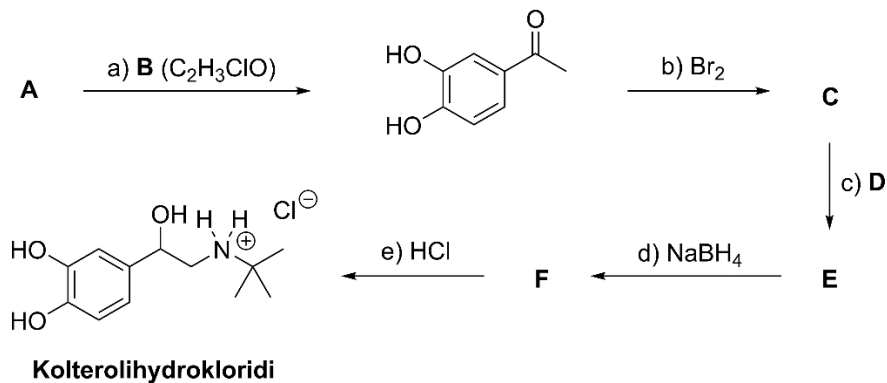
$$n = 0,150 \text{ A} \cdot 30 \cdot 60 \text{ s} / (2 \cdot 96485 \text{ As/mol}) \approx 0,001399 \text{ mol}$$

$$m(\text{ZnO}) = 0,001399 \text{ mol} \cdot 81,406 \text{ g/mol} \approx 114 \text{ mg}$$

6 Astmalääkkeen synteesi

Kolterolihydrokloridi on lihasrelaksantti, jota käytetään lähinnä astman hoitoon. Alla on esitetty kolterolihydrokloridin teollinen valmistusreitti.

Kolterolihydrokloridin teollinen valmistusreitti



6.1 Piirros A:n rakenne (2 p)

6.2 Piirros B:n rakenne (2 p)

6.3 Piirros C:n rakenne (2 p)

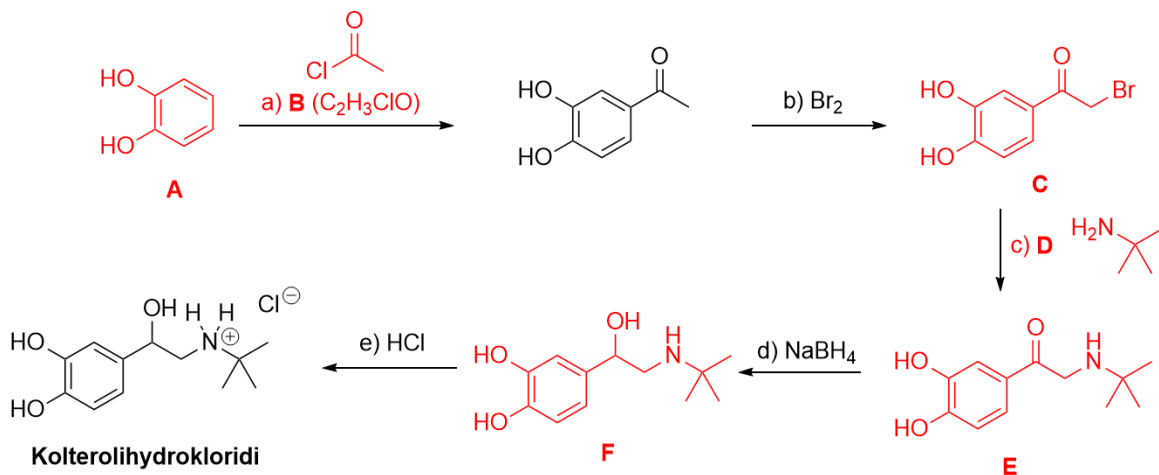
6.4 Piirros D:n rakenne (2 p)

6.5 Piirros E:n rakenne (2 p)

6.6 Piirros F:n rakenne (2 p)

6.7 Ehdota jotakin vaihtoehtoista reagenssia, jolla vaihe d) voitaisiin suorittaa. (2 p)

Ratkaisut:



Vaiheeseen d) sopii vaihtoehtoiseksi reagenssiksi esimerkiksi LiAlH_4 tai H_2 ja metallikatalyytti.

7 Propyylibentsoaatin saanto

7.1 Tavoitteena oli valmistaa propyylibentsoaattia eli erästä esterä. Reaktioseokseen laitettiin 1,00 mol bentsoehappoa ja 1,50 mol propanolia sekä pieni määrä väkevää rikkihappoa. Jokin meni kuitenkin pieleen, sillä tavoiteltua esterä muodostui vain 10,0 % teoreettisesta saannosta. Lisäksi muodostui dipropylietterä 64,5 % sen teoreettisesta maksimimäärästä.

Kuinka suuri ainemäärä (mooleina) bentsoehappoa ja propanolia jäi jäljelle?

Esterinmuodostuksessa bentsoehappo ja propanoli reagoivat 1:1, joten sitä rajoittaa bentsoehappo. Esterä muodostui siis 0,100 mol. Koska bentsoehappoa ei kulu toisessa reaktiossa, sitä jäi jäljelle 0,90(0) mol.

Eetterin teoreettinen maksimimäärä on $1,5 / 2 = 0,75$ mol, joten sitä muodostui $0,645 \cdot 0,75 = 0,484$ mol. Propanolia kului esterinmuodostukseen 0,1 mol ja eetterinmuodostukseen $0,484 \cdot 2 = 0,968$ mol, joten sitä jäi jäljelle $1,5 - 0,1 - 0,968 = 0,43$ mol.

7.2 Olosuhteiden uudelleen harkinnan jälkeen synteesi uusittiin samoilla ainemäärillä lähtöaineita. Tällä kertaa öljymäinen tuote kerättiin talteen kuivana (ilman mahdollisia helposti haihtuvia propanolia ja dipropylietterä ja ilman rikkihappojäämiä) ja sitä oli 140,0 g. Raakatuote saattoi kuitenkin ainoana jäljellä olevana epäpuhtautena sisältää bentsoehappoa, jonka poistamiseen (= tuotteen lopulliseen puhdistamiseen) päätettiin ryhtyä vain, jos seoksessa olisi tässä vaiheessa esterä yli 70,0 % teoreettisesta maksimimäärästä.

25,0 mg tuoteseosta liuotettiin 5,00 ml:aan deuterokloroformia ja mitattiin NMR.

Fenyylisten vetyjen integraalin perusteella todettiin, että bentsoehapon ja propyylibentsoaatin konsentraatioiden summa tässä näytteessä oli 79,4 % bentsoehapon konsentraatiosta näytteessä, jossa 25,0 mg bentsoehappoa oli liuotettu 5,00 ml:aan deuterokloroformia.

Sisälsikö raakatuote merkittävästi (yli 1 %) bentsoehappoa? Perustelet laskuilla. Tähän kohtaan on mahdollista vastata kiitettävästi, vaikkei ratkaise kohtaa 7.3. Jos ratkaisee kohdan 7.3 edes välttävästi, se riittää vastaukseksi myös tähän kohtaan.

Jos tuote olisi puhdasta esterä, sen ainemäärä näytteessä olisi $0,025 / 164,2$ mol, mikä olisi $122,12 / 164,2 = 74,4$ % bentsoehapon ainemäärästä vertailunäytteessään ($0,025 / 122,12$ mol). Koska ainemäärä on paljon suurempi eli 79,4 %, raakatuote sisälsi merkittävästi bentsoehappoa.

7.3 Kuinka suuri on esterin massaprosenttinen osuus raakatuotteessa? Ellet osaa ratkaista tätä kohtaa eksaktisti, saat hyvästä arviosta osapisteitä.

Olokoon esterin massa 25,0 mg näytteessä x , jolloin sen ainemäärä on $x / 164,2$. Edelleen bentsoehapon massa on tällöin $0,025 - x$ ja ainemäärä $(0,025 - x) / 122,12$. Koska ainemäärien summa on NMR-analyysin mukaan 79,4 % bentsoehapon ainemäärästä vertailunäytteessään $(0,025 / 122,12)$, on se $0,794 * 0,025 / 122,12$. Näin saadaan yhtälö:

$$x / 164,2 + (0,025 - x) / 122,12 = 0,794 * 0,025 / 122,12$$

josta $x = 0,020096$ g joka on $0,020096 / 0,025 = 80,4$ m-% raakatuotteesta. De facto muodollisestikin oikeaan vastaukseen päädytään käyttämällä kohdassa 7.2 saatuja prosentteja.

7.4 Täyttyykö ilmoitettu kriteeri bentsoehapon poistamiseksi tuotteesta? Perustele laskuilla. Ellet osannut ratkaista kohtaa 7.3, vastaa tähän kysymykseen olettaen, että kohdan 7.3 vastaus on 74,5 %.

Esteriä oli raakatuotteessa $0,804 * 140 = 112,5$ g joka on $112,5 / 164,2 = 58,0$ % teoreettisesta maksimimäärästä. Tämä on alle 70 %, joten ilmoitettu kriteeri ei täyty.