

UTTAGNING TILL KEMIOLYMPIADEN 2018

TEORETISKT PROV omgång 2



Provdatum: torsdagen den 8 februari 2018
Provtid: 180 minuter. Hjälpmedel: Räknare, tabell- och formelsamling.
Provet omfattar 7 uppgifter. Max 59 poäng

LÄS IGENOM DETTA NOGA INNAN DU PÅBÖRJAR PROVET

Alla uppgifter redovisas på svarsblanketten som du hittar i slutet av provet.

Lärarens grov rättning grundas endast på de svar som finns på svarsblanketten.

Du skall dessutom lämna fullständiga lösningar till de deluppgifter som är markerade med ^{RE} på separata papper.

Skriv NAMN och SKOLA på alla papper med lösningar

Konstanter, som inte ges i problemtexten, hämtas ur tabell/formelsamling.

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

Du måste tydligt fylla i mobilnummer, namn och mailadress på svarsblanketten.

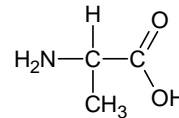
Uppgift 1 (3 poäng)

Årets nobelpris i kemi handlar om tredimensionell strukturbestämning av stora vattenlösliga molekyler såsom proteiner. Proteiner består av flera aminosyror som sätts samman i en kondensationsreaktion.

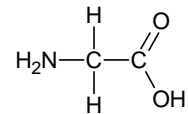


Till höger ser du 2 olika aminosyror, alanin och glycin.

- a) Sätt samman dessa till en dipeptid där alanin är C-terminal och glycin N-terminal. Rita strukturformeln för dipeptiden och ringa in peptidbindningen.



Alanin



Glycin

- b) Ett protein består av en mängd sammansatta aminosyror.

Vad kallas bindningen som stabiliserar proteinets sekundärstruktur?

Ringa in ett av svarsalternativen på svarsblanketten. Endast ett alternativ ska väljas.

- (i) jonbindning (ii) elektronparbindning (iii) kovalent bindning
(iv) vätebindning (v) α -helixbindning

Uppgift 2 (9 poäng)

När vattnet i hoppbassängen vid OS i Rio, färgades grönt trodde man att det berodde på att alger bildats vilket arrangörerna nekade till. Även efter tävlingarna spekulerades det om vad som egentligen hade hänt med bassängvattnet och varför det ändrade färg.

En av de vanligaste tillsatserna för att klorera vattnet i simbassänger är natriumhypoklorit, NaClO.



- Vilket är oxidationstalet för klor i natriumhypoklorit, NaClO?
- Hypokloritjonen, ClO^- , är en svag bas. Skriv en reaktionsformel för den jämvikt som ställer in sig då natriumhypoklorit löses i vatten.

HClO har större bakteriedödande effekt än ClO^- , eftersom HClO lättare tar sig igenom bakteriernas cellväggar.

- Vid klorering av en simbassäng användes natriumhypoklorit. Man justerade pH med saltsyra till 7,2. Hur stor del av den tillsatta hypokloriten föreligger som HClO vid detta pH-värde? HClO har ett $\text{p}K_a$ -värde på 7,4. Endast ett alternativ ska väljas.
(i) 20% (ii) 30% (iii) 40% (iv) 50% (v) 60% (vi) 70%

Vid låga pH reagerar HClO och kloridjoner och bildar klorgas.

- Skriv en balanserad reaktionsformel för bildandet av klorgas ur HClO och kloridjoner i sur lösning.

OS-organisatorerna förklarade till sist den gröna färgtonen i bassängen med att det bildats alger efter att man tillsatt stora mängder väteperoxid av misstag. Reaktionen mellan väteperoxid och hypokloritjoner bildade kloridjoner.

- Skriv en balanserad reaktionsformel för reaktionen mellan väteperoxid och hypokloritjoner.

Hypokloriter tenderar också att reagera med ammoniak och ammoniakliknande ämnen vilket bildar produkter som innehåller kväve och kloratomer. Ett sådant ämne är kvävetriklorid (trikloramin) som kan orsaka ögonirritation och ger simbassänger den typiska bassängdoften.

- Skriv en balanserad reaktionsformel för bildandet av kvävetriklorid i basisk lösning.
- Rita strukturformeln (elektronformeln) för kvävetriklorid (alla valenselektroner ska sättas ut).
- Hur stor är bindningsvinkeln i kvävetriklorid? Endast ett alternativ ska väljas.
(i) $109,5^\circ$ - tetraedervinkeln (ii) lite mindre än $109,5^\circ$ (iii) lite större än $109,5^\circ$
(iv) 120° (v) lite mindre än 120° (vi) lite större än 120°

Koppar(II)sulfat tillsätts ibland till simbassänger och det var också en föreslagen orsak till OS- bassängens gröna färgton. Det var också koppar(II)joner som ansågs vara orsaken till att det blekta håret på den amerikanske simmaren Ryan Lochte blev grönfärgat. Koppar(II)salt fällades ut i håret på grund av schampon med basiska pH-värden.

- Föreslå en kemisk formel för den blå fällning som gav Ryan Lochtes hår dess gröna ton.

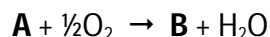
Uppgift 3 (9 poäng)

Bombarderbaggen är en 6-10 mm lång jordlöpare som i Sverige främst kan påträffas på Öland och Gotland. Insekten har fått sitt namn från den ovanliga försvarsmekanism som den använder sig av när den anfalls. Vid ett angrepp så skjuter bombarderbaggen ut en varm frätande spray över dess förövare. I dess buk finns det två separata kammare. Den ena kammaren innehåller en vattenlösning av väteperoxid medan den andra kammaren innehåller en vattenlösning av en organisk förening med molekylformeln $C_7H_8O_2$ som vi här betecknar som förening **A**. Då baggen anfalls så blandas vätskan från de båda kamrarna i en blandningskammare som innehåller enzymet *katalas* vilket katalyserar nedbrytningen av väteperoxid till syrgas och vatten.



- a) Skriv en balanserad reaktionsformel för nedbrytningen av väteperoxid.
- b) Hur skulle du klassificera den här reaktionen? Ringa in ett av svarsalternativen på svarsblanketten. Endast ett alternativ ska väljas.
- (i) Oxidation (ii) Reduktion (iii) Disproportionering
(iv) Hydrolys (v) Dehydrering

Vissa av intermediärerna som bildas under nedbrytningen av väteperoxid reagerar med den organiska föreningen **A** och bildar förening **B**. Totalt sett kan man betrakta reaktionen som att all den syrgas som bildas i reaktion **(a)** fullständigt reagerar med förening **A** enligt reaktionen nedan.



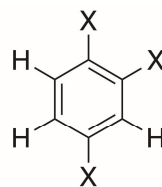
- c) Ange molekylformeln för förening **B**.
- d) Skriv en reaktionsformel för totalreaktionen då väteperoxid reagerar med förening **A** och bildar förening **B**.

Temperaturen hos den blandning som sprayas ut from bombarderbaggen har uppmätts kunna nå ända till kokpunkten för vatten, vilket är betydligt varmare än baggens kroppstemperatur på 20 °C.

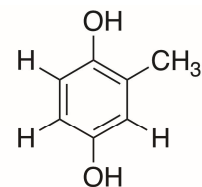
- e) Beräkna den värmeenergi som måste tillföras för att värma upp 1 dm³ av denna blandning till dess kokpunkt. Anta att den specifika värmekapaciteten för blandningen är densamma som den för rent vatten, 4,18 J g⁻¹ K⁻¹ och att densiteten för blandningen är densamma som den för rent vatten; 1,00 g cm⁻³.
- f) Om lika volymer av de båda lösningarna blandas, vad är då den lägsta koncentrationen av väteperoxid som krävs i baggens väteperoxidkammare för att kunna utlösa sin försvarsmekanism? Standardentalpiändringen för totalreaktionen (ditt svar i deluppgift **(d)**) per mol av **A** är -203 kJ mol⁻¹.

Förening **A** klassificeras som en 1,2,4-trisubstituerad bensen vars struktur visas till höger.

Där visas också en allmän 1,2,4-trisubstituerad bensen där dess substituenten anges som X.



1,2,4-tri-substituerad bensen



förening **A**

- g) Hur många möjliga strukturer kan man få om alla X-substituenten skiljer sig från varandra? Ringa in rätt alternativ i svarsblanketten. Endast ett alternativ ska väljas.
- (i) 2 (ii) 3 (iii) 6 (iv) 12
- h) Hur många möjliga strukturer kan man få om två av X-substituenterna är identiska? Ringa in rätt alternativ i svarsblanketten. Endast ett alternativ ska väljas.
- (i) 2 (ii) 6 (iii) 3 (iv) 7

Uppgift 4 (10 poäng)

Kvävehalten i jordbruksprodukter kan bestämmas med Kjeldahls metod. Man behandlar först provet med varm, koncentrerad svavelsyra. Då överförs allt organiskt bundet kväve till ammoniumjoner. Sedan tillsätts koncentrerad natriumhydroxidlösning varvid ammoniumjonerna bildar ammoniak som sedan destilleras av och leds ner i saltsyra av känd volym och koncentration. Överskottet av saltsyra återtitreras till sist med en lösning av natriumhydroxid med känd koncentration.

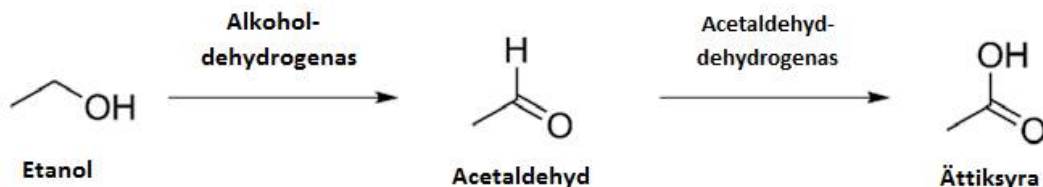
- a) Skriv en reaktionsformel för den reaktion som sker då ammoniakgasen leds ned i saltsyran.
- b) Skriv en reaktionsformel för den reaktion som sker vid återtitreringen.
- c)^{RE} 0,2515 g av ett spannmålsprov behandlades med svavelsyra, koncentrerad natriumhydroxidlösning tillsattes och den ammoniak som bildades leddes ner i 50,00 cm³ 0,1010 mol/dm³ saltsyra. Överskottet saltsyra återtitrerades med 19,30 cm³ 0,1050 mol/dm³ natriumhydroxidlösning. Beräkna masshalten (i procent) kväve i spannmålsprovet.
- d)^{RE} Beräkna pH i den lösning som bildas då den bildade ammoniakken har letts ned i saltsyran. Bortse från volymändringen vid reaktionen mellan ammoniakgasen och saltsyran.
- e)^{RE} Beräkna pH i den lösning som bildas då återtitreringen är färdig, dvs. då man nått ekvivalenspunkten vid 19,30 cm³. För ammoniumjonen är $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$ mol/dm³.

Uppgift 5 (13 poäng)

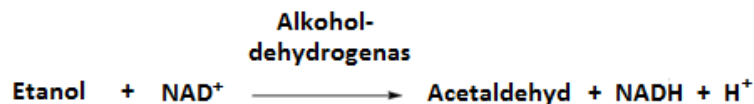
Baksmällans kemi

Efter att ha druckit för mycket alkohol är det lätt att dagen efter uppleva en baksmälla. Det finns flera olika orsaker till detta, varav en är upplagringen av de giftiga metaboliterna från etanol i kroppen.

I kroppen omvandlas först etanol till acetaldehyd av enzymet alkoholdehydrogenas och sedan till ättiksyra av enzymet acetaldehyddehydrogenas.



I första steget reagerar etanol med nikotinamidenindinukleotid (NAD^+) till acetaldehyd, en förening som kallas NADH och H^+ .



- a) Vad händer med NAD^+ i denna reaktion? Endast ett alternativ ska väljas
- (i) oxideras (ii) reduceras (iii) hydrolyseras
(iv) isomeriseras (v) kemiskt oförändrad

I Sverige är den lagliga gränsen för att få köra bil med alkohol i kroppen maximalt 20 mg etanol per 100 ml blod.

b)^{RE} Vilken koncentration av etanol motsvarar detta i mol/dm^3 ?

När man har druckit är det alltså inte tillåtet att köra förrän etanolkoncentrationen har sjunkit under detta gränsvärde. Reaktionen som tar bort etanolen involverar först bildandet av ett enzym-substratkomplex mellan etanol och alkoholdehydrogenas, följt av omvandlingen av detta komplex till produkter. Hastigheten för denna reaktion (hastigheten för produktion av acetaldehyd) har en komplicerad hastighetsekvation enligt:

$$\text{hastighet} = \frac{k_{kat}[\text{AD}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{K_m + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

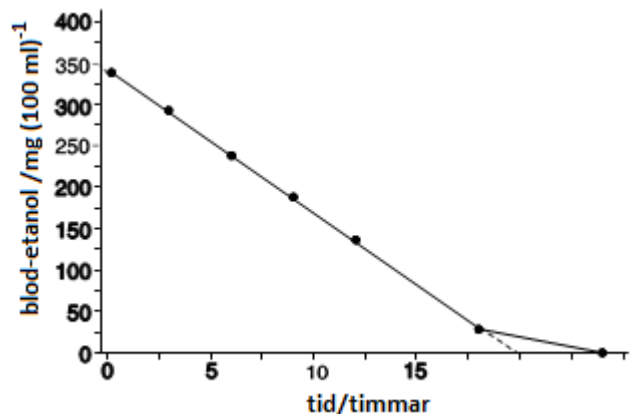
där $[\text{AD}]$ är koncentrationen av enzymet alkoholdehydrogenas, $k_{kat} = 1,33 \text{ s}^{-1}$ är hastighetskonstanten för omvandlingen av enzym-substratkomplexet till produkter och $K_m = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ och är ett mått på hur lätt enzym-substratkomplexet dissocieras tillbaka till reaktanter. Ofta går det att förenkla hastighetsekvationen till en mycket enklare form.

- c) Skriv ned den förenklade formen av hastighetsekvationen då etanolkoncentrationen är mycket **större** än värdet av K_m .
- d) Skriv ned den förenklade formen av hastighetsekvationen då etanolkoncentrationen är mycket **mindre** än värdet av K_m .

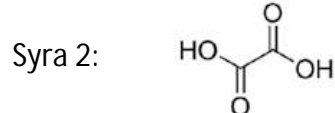
Ordningen för en reaktant definieras som dess exponent i hastighetsekvationen.

- e) Vilken är ordningen på reaktionen med avseende på etanol vid den lagliga gränsen och uppåt, med lämplig approximation enligt ovan? Endast ett alternativ ska väljas
- (i) 0 (ii) 1 (iii) 2 (iv) -1 (v) 1/2

Grafen till höger visar hur blod-etanolkoncentrationen för en person som har druckit mycket alkohol varierar med tiden.

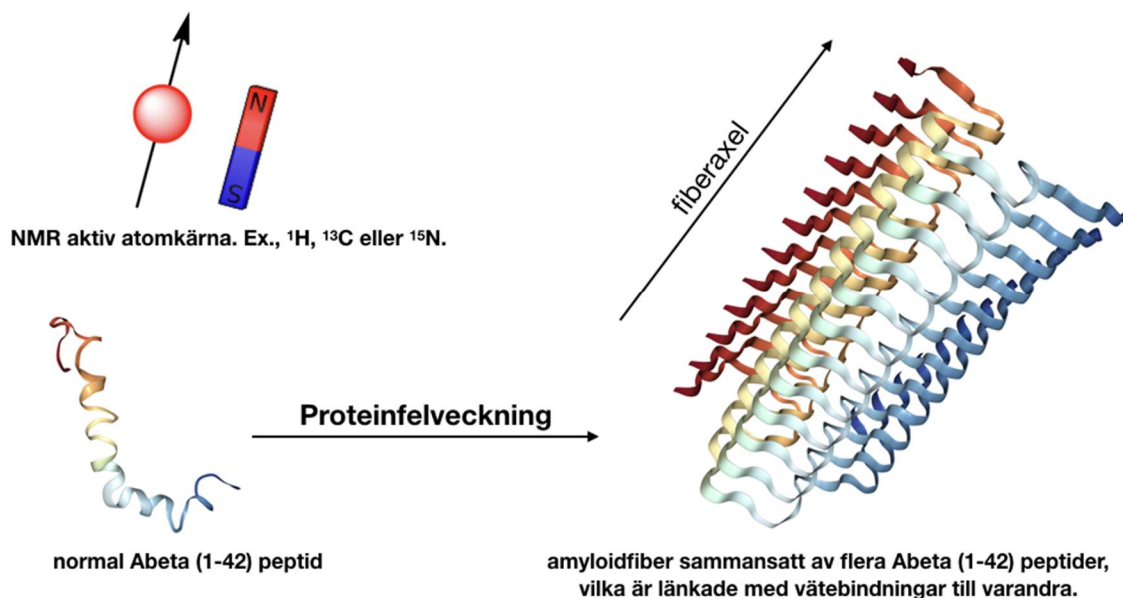


- f) Vad är hastigheten för nedbrytning av etanol för den här personen som nyktrar till uttryckt i (mg/100 ml) tim⁻¹ ?
- g)^{RE} Uttryck hastigheten för nedbrytning i f) i enheten: mol·dm⁻³·s⁻¹.
- h) Vilken koncentration av enzymet alkoholdehydrogenas har personen?
- i) Halveringstiden för reaktionen är den tid det tar för koncentrationen av etanol att sjunka till hälften av dess ursprungskoncentration. Bestäm utifrån grafen hur halveringstiden varierar under större delen av perioden som personen nyktrar till.
Endast ett alternativ ska väljas.
- (i) ökar (ii) konstant (iii) minskar (iv) omöjligt att avgöra från grafen
- j) Precis som med etanol kommer alkoholdehydrogenas att bryta ned även andra alkoholer. Följande metaboliter är mycket giftiga. För båda två av dem, ange namnet på de giftiga alkoholer de kom från.



Uppgift 6 (10 poäng)

Kärnmagnetisk resonansspektroskopi, eller NMR spektroskopi, är en för kemisten oundgänglig teknik som möjliggör strukturbestämning av såväl små organiska molekyler till hela proteiner. Med hjälp av NMR så kan man numera bestämma strukturen på komplexa amyloida fibriller bestående av felveckade Abeta(1-42) peptider (figur 1). Ansamling av dessa amyloider i hjärnan är ett karaktäristiskt kännetecken för Alzheimers sjukdom, vilket är den mest förekommande formen av demens.



Figur 1 - NMR-bestämda strukturer på normal Abeta(1-42) peptid samt en amyloid fibrill vilket är sammansatt av flera Abeta(1-42) peptider. [Strukturerna är hämtade från PDB databasen via <https://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>, Abeta(1-42) peptid PDB-ID: 1Z0Q och amyloidfiber PDB-ID: 2MXU]

Både kolatomer (^{13}C) och väteatomer (^1H) ger upphov till NMR signaler (d.v.s. deras atomkärnor är NMR-aktiva). Varje NMR-aktiv kärna som befinner sig i en unik miljö i en molekyl kommer att ge upphov till en signal med ett karaktäristiskt kemiskt skift (anggett i ppm).

I ett ^1H NMR-spektrum är den relativa intensiteten för varje signal proportionellt mot antalet atomkärnor som befinner sig i det tillståndet.

Tolkning av ^1H NMR-spektrum kompliceras något på grund av ett fenomen som kallas koppling. Om en väteatomkärna befinner sig inom tre bindningars avstånd till en annan väteatomkärna som befinner sig i en annan molekylär omgivning, så kommer dess signal att splittra upp sig i flera toppar. Allmänt gäller sambandet att om en väteatomkärna kopplar till n stycken andra väteatomkärnor så splittras dess signal till $(n + 1)$ toppar.

En organisk förening A innehåller endast kol, väte och syre. Vid fullständig förbränning av 2,000 g A erhålls 4,000 g koldioxid och 1,636 g vatten. Föreningen (A) har en molmassa på mellan 85 - 90 g/mol

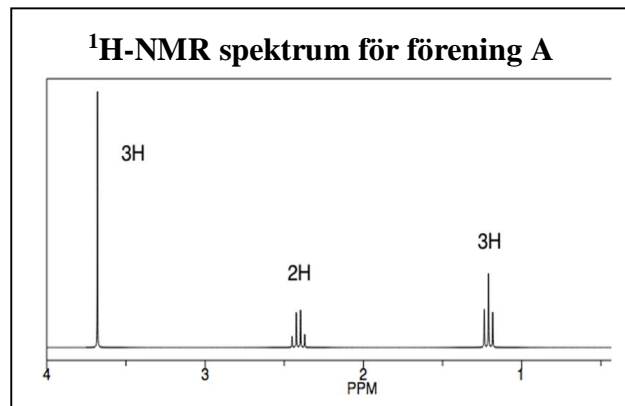
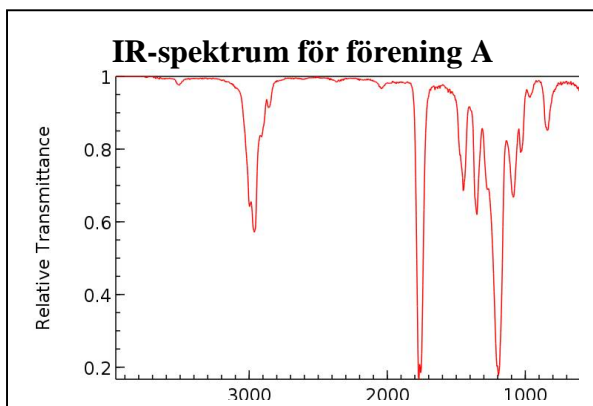
a)^{RE} Beräkna föreningens molekylformel.

Föreningen ger varken sur eller basisk reaktion med BTB. Föreningen reagerar inte med bromvatten. När man har föreningen och tillsätter lika delar vatten bildas två stycken olika skikt i en separertratt. Föreningen har en kokpunkt på 80°C .

Nedan ses IR-spektrum för föreningen samt ett $^1\text{H-NMR}$ spektrum.

Se bilagan för karakteristiska IR- och NMR-värden.

- b) Vilka 3 slutsatser angående vågtal på IR kan man göra av IR-spektrum nedan för förening A. Ta hänsyn till dina beräkningar samt IR-spektra nedan.
Ange de 3 påståenden som är sanna.
- (i) Det finns C=C sträckningar vilket tyder på en omättad förening
 - (ii) Föreningen har en C-O bindning
 - (iii) Föreningen har en OH grupp
 - (iv) Föreningen har en C=O grupp
 - (v) Föreningen har en COOH grupp
 - (vi) Föreningen har en -CHO grupp
 - (vii) Föreningen har C-H₃ sträckningar
 - (viii) Föreningen är en aromat
- c)^{RE} Rita en strukturformel för föreningen på svarsblanketten.
Motivera ditt svar med hjälp av det bifogade NMR- och IR-spektrumet samt information som anges i texten ovan.
- d) Namnge din förening.



Uppgift 7 (5 poäng)

När en stark bas reagerar med en alkylhalid sker ofta eliminationsreaktioner. Vid en eliminationsreaktion mellan 2-brombutan och en etoxidjon kan det bildas totalt 3 olika produkter. Reaktionen kallas en E2 reaktion och enligt Zaitsevs regel bildas den mest alkylerade dubbelbindningen.

- a) Rita strukturformler för dessa tre olika produkter som kan bildas vid E2 reaktionen. Namnge samtliga 3 med rationella namn.
- b) Rita reaktionsmekanismen för en av dessa eliminationsreaktioner som sker. Utgå från mallen på svarsblanketten när du ritar dina elektronpilar.

BILAGA TILL PROVTEXTEN (IR- OCH NMR-SPEKTRUM)

IR-spektrum: Karakteristiska vågtal för funktionella grupper

Förening	Funktionella grupper	Vågtal (cm^{-1})
Alkohol	O-H	3650 - 3200
Karboxylsyra	O-H	3300 - 2500*
Fenol	O-H	3600 - 3000*
Karboxylsyra	C=O	1725 - 1700
Alkan	C-H ₃ (stretch)	3000-2800
Keton	C=O	1725 - 1705
Aldehyd	C=O	1740 - 1720**
Ester	C=O	1750 - 1730***
Amid	C=O	1690 - 1680**
Primär amin	N-H (stretch)	(about 3500 and 3300)a
	N-H (deform)	1650 - 1580
Sekundär amin	N-H (stretch)	3450 – 3300 aa
	N-H (deform)	1650 – 1550
Aromat	C=C (stretch)	1600
Alken	C=C (stretch)	1680 – 1620

* Karboxylsyror och Fenoler har breda O-H sträckningar beroende på vätebindningar.

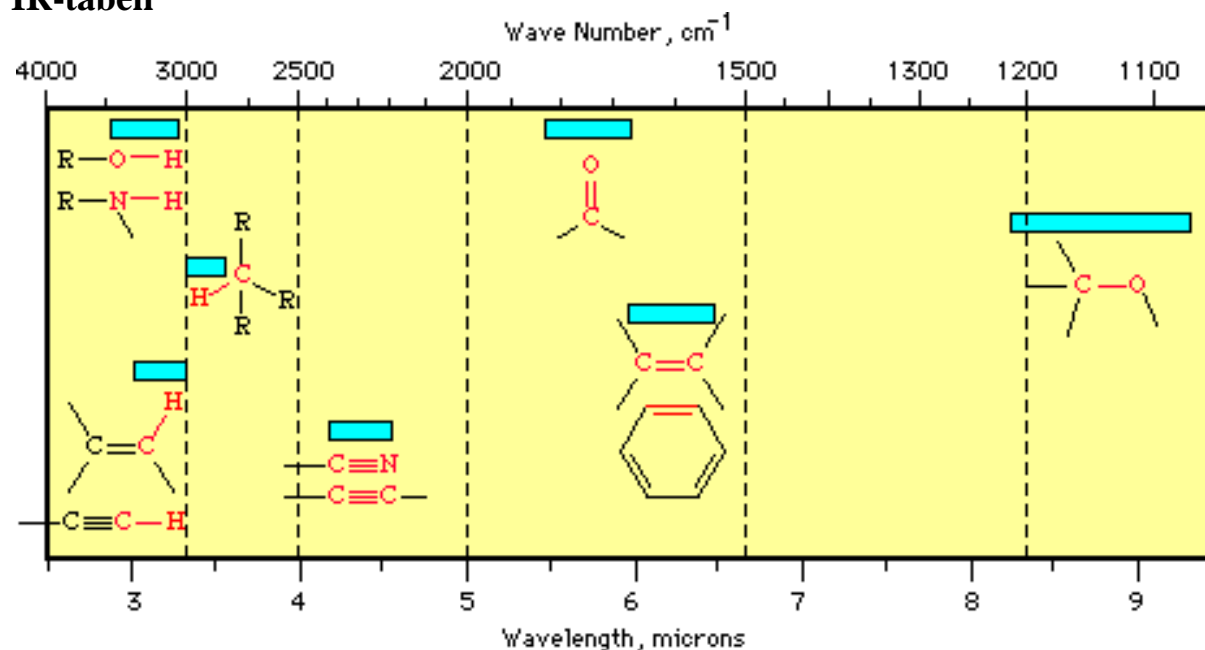
** Aldehyder ger även en dubbeltopp vid runt 2800 cm^{-1}

*** Estrar har även en topp vid 1200 cm^{-1} för C-O-sträckning

a Dubbeltopp för primär amin.

aa Enkeltopp för sekundär amin

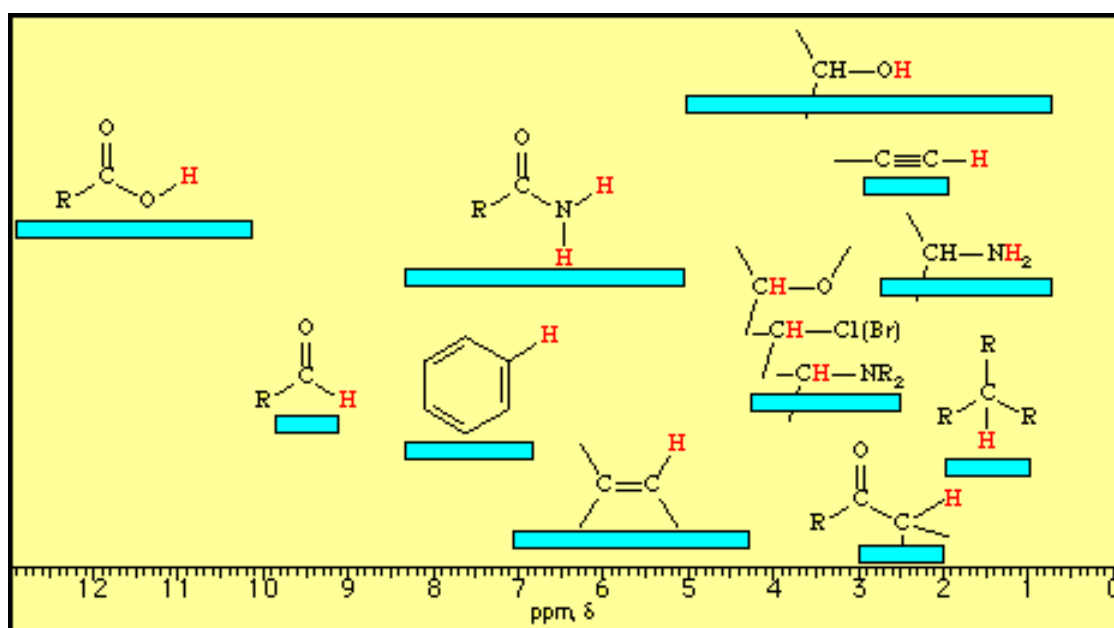
IR-tabell



NMR-spektrum: Karakteristiska kemiska skift

Typ av proton.	Kemiskt shift (ppm)
Alkyl, RCH ₃	0.8-1.0
Alkyl, RCH ₂ CH ₃	1.2-1.4
Alkyl, R ₃ CH	1.4-1.7
Allyl, R ₂ C=CRCH ₃	1.6-1.9
Bensyl, ArCH ₃	2.2-2.5
Alkyl klorid, RCH ₂ Cl	3.6-3.8
Alkyl bromid, RCH ₂ Br	3.4-3.6
Alkyl jodid, RCH ₂ I	3.1-3.3
Eter, ROCH ₂ R	3.3-3.9
Alkohol, HOCH ₂ R	3.3-4.0
Keton, RCOCH ₃	2.1-2.6
Aldehyd, RCOH	9.5-9.6
Aromat, ArH	6.0-9.5
Alkohol Hydroxi, ROH	0.5-6.0
Karboxyl, RCOOH	10-13
Fenol, ArOH	4.5-7.7
Amino, R-NH ₂	1.0-5.0

NMR Tabell



SVARSBLANKETT TILL KEMIOLYMPIADEN 2018, OMGÅNG 2

Namn: _____ Födelsedatum: _____

Skola: _____

Hemadress: _____

e-post: _____ Tel. nr _____

Uppg.	Endast svar på denna blankett. Inga uträkningar. Ringa in rätt svar på flervalsfrågorna. Deluppgifter med index ^{RE} ska <u>även</u> redovisas fullständigt på särskilt papper.	Poäng	L	
1a		2		
1b	Ringa in rätt svar: (i) (ii) (iii) (iv) (v)	1		
2a	Oxidationstal:	1		
2b	Jämvikt:	1		
2c	Ringa in rätt svar: (i) (ii) (iii) (iv) (v) (vi)	1		
2d	Reaktionsformel:	1		
2e	Reaktionsformel:	1		
2f	Reaktionsformel:	1		
2g	Strukturformel:	1		
2h	Ringa in rätt svar: (i) (ii) (iii) (iv) (v) (vi)	1		
2i	Formel:	1		
3a	Reaktionsformel:	1		
3b	Ringa in rätt svar: (i) (ii) (iii) (iv) (v)	1		
3c	Molekylformel:	1		
3d	Reaktionsformel:	1		
3e	Värmeenergi: kJ	1		

3f	Lägsta koncentration:	mol/dm^3	2		
3g	Ringa in rätt svar:	(i) (ii) (iii) (iv)	1		
3h	Ringa in rätt svar:	(i) (ii) (iii) (iv)	1		
4a	Reaktionsformel:		1		
4b	Reaktionsformel:		1		
4c ^{RE}	Masshalt kväve:366	%	3		
4d ^{RE}	pH =		2		
4e ^{RE}	pH =		3		
5a	Ringa in rätt svar:	(i) (ii) (iii) (iv) (v)	1		
5b ^{RE}		mol/dm^3	2		
5c	Hastighetsekvation:		1		
5d	Hastighetsekvation:		1		
5e	Ringa in rätt svar:	(i) (ii) (iii) (iv) (v)	1		
5f	Nedbrytningshastighet	$(\text{mg}/100 \text{ ml}) \text{ tim}^{-1}$	1		
5g ^{RE}	Nedbrytningshastighet	$\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	2		
5h	Koncentration av enzym	mol/dm^3	1		
5i	Ringa in rätta svar	(i) (ii) (iii) (iv)	1		
5j	Syra 1:	Syra 2:	2		
6a ^{RE}	Molekylformel:		3		
6b	Ringa in rätta svar:	(i) (ii) (iii) (iv) (v) (vi) (vii) (viii)	2		
6c ^{RE}	Strukturformel:		3		
6d	Föreningens namn:		2		

7a	Strukturformler och Namn:	3		
7b	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \longrightarrow $	2		
TOTALPOÄNG		59		