1. Landskeppnin í efnafræði fyrir nemendur framhaldsskóla

Úrslitakeppni – fræðilegur hluti

9. mars 2002, 3. klst. (180 mín), morgun

Nafn: _____

Kennitala: _____ Sími:_____

Tölvupóstfang: _____

Skóli: _____

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki spurningaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Spurningarnar eru alls sex og heildarstigafjöldi þeirra er 60 stig. Skrifið svörin í viðeigandi tóm hólf. Þótt þið getið ekki svarað nema hluta spurninganna, þá þarf það ekki að þýða að þið standið ykkur ekki vel. Sumar spurningarnar eru erfiðar.
3. Leyfilegt er að nota óforritanlegar reiknivélar.
4. Með verkefninu er fylgiskjal með helstu formúlum, föstum, lotukerfinu og nauðsynlegum töflum. Ekki er heimilt að nota önnur hjálpargögn.
5. Sumar spurningarnar eru í nokkrum liðum. Ef að þið svarið einhverjum lið rangt og eigið að nota gildið í útreikningum í síðari liðum, verður ekki dregið frá seinni liðunum svo framalega sem útreikningar séu réttir. Útreikningarnir miða þá við gildið sem gefið er í fyrri lið.

Eftirtalin fyrirtæki og stofnanir styrkja keppnina:

Menntamálaráðuneytið

Bankastjórn Seðlabanka Íslands

Íslensk Erfðagreining hf

Tandur hf

Ensímtækni ehf

Sementsverksmiðjan hf

Máli og Menningu og Iðnú er þakkað bókagjöf

---

1. (10 stig)

Tveir glerhólkar voru hálffylltir, annar með 15 mL (mól/dm^{-3}) af 1,0 M $Cu(NO_3)_2$ (aq) lausn en hinn með 10 mL (mól/dm^{-3}) af 0,0010 M $Cu(NO_3)_2$ (aq) lausn. Í hvorn hólk var sett koparmálmþynna og hólkarnir síðan tengdir saman með saltbrú.

a) Hvor hálfhlaða (half-cell) rafhlöðunnar er anóða og hvert er hvarfið við koparþynnuna? Hver er íspennan, E_{cell}, rafhlöðunnar? Staðalhálfhlöðuspenna kopars, $E°_{Cu2+/Cu}$, er +0,337 V.

	Hálfhlaða	**Hvarf við koparmálmþynnu**
Anóða		
E_{cell} , [V]		

b) Næst voru 10 mL af 6M NH_3 lausn bætt útí glerhólkinn með þynnri lausninni og eftir blöndun mældist E_{cell} = 0,548 V. Hver er [Cu^{2+} (aq)] styrkurinn í lausninni og er hvert er gildi jafnvægisfastans, K_f, fyrir eftirfarandi komplex-jafnvægi:

$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq) \quad ; K_f$$

[Cu^{2+}(aq)] , M	
K_f	

2. (10 stig)

Silfuracetat $Ag(CH_3COO)$ hefur leysnimargfeldið (solubility product); $K_{sp} = 2{,}3x10^{-3}$, en sýrufasti CH_3COOH er; $K_a = 1{,}75x10^{-5}$.

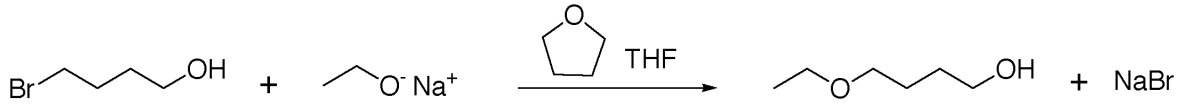
a) Hver er leysni (solubility), S (mól/L), silfuracetats í vatni og hvert er pH-gildi lausnarinnar?
<u>ATH.</u> Leysni salts, S, er fjöldi móla af saltinu sem leysast upp í hverjum lítra af lausn.

S ,mól / L (eða mól/dm^3)	
pH	

b) Við jafnvægi er leysni, S, silfuracetats háð pH-gildi lausnarinnar, þannig að ef pH lausnarinnar er þekkt þá er hægt að ákvarða leysnina. Leiðið út almenna jöfnu fyrir leysni $Ag(CH_3COO)$ við þekkt pH-gildi. S á aðeins að vera fall af stærðunum K_{sp}, K_a og $[H_3O^+]$.

3. (10 stig)

a) Í tilraun sinni til að smíða 4-ethoxý-1-bútanól lét efnafræðingur nokkur natríum ethoxíð og 4-brómó-1-bútanól hvarfast saman (Williamson etersmíði) í THF-leysi (tetrahýdrófúran, C_4H_8O), skv. efnahvarfinu:

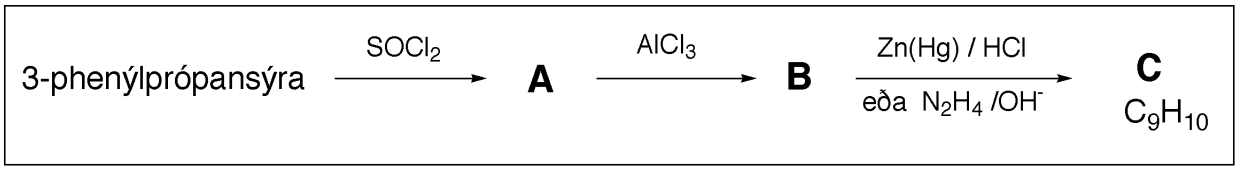


Í lok efnahvarfsins reyndi efnafræðingurinn að einangra myndefni sitt en fann ekki vott af því, heldur aðeins ethanól í THF-leysinum. Komið með tillögu að því hvað kann að hafa farið úrskeiðis hjá efnafræðingnum.

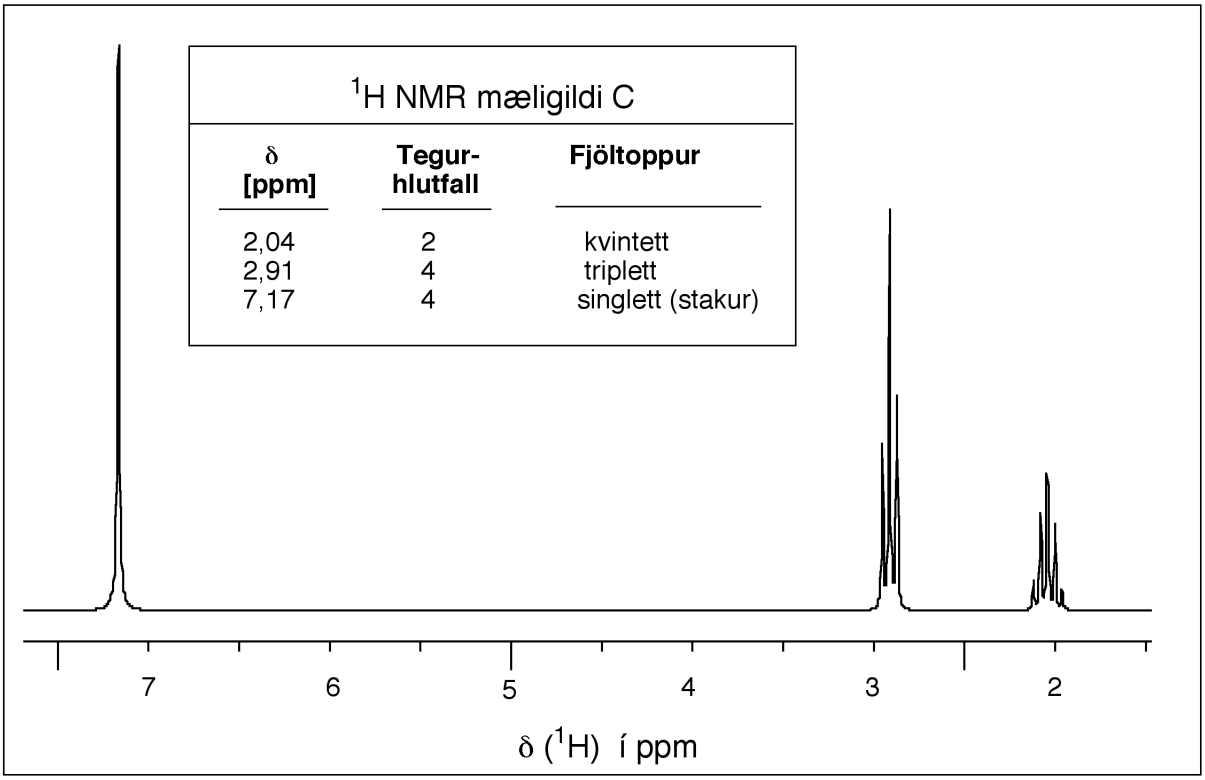
c) Síðar reyndi sami efnafræðingur að búa til ísóprópýl methýl eter, með því að hvarfa saman 2-klóróprópan og natríum methoxíð. Þrátt fyrir ítrekaðar tilraunir tókst honum ekki að einangra neitt af eternum. Sýnið hvað fór úrskeiðis í efnasmíðinni og komið jafnframt með tillögu um hvernig hægt sé að smíða þennan eter með viðunandi árangri.

4. (10 stig)

Efnasamband **C** var smíðað úr 3-phenýlpropansýru í þremur skrefum:



Á myndinni hér á eftir er ^{1}H-NMR róf **C** ásamt töflu með kemískum hliðrunum hvers merkis, tegurhlutföllum þeirra og gerð fjöltopps.



^{1}H NMR mæligildi C

δ [ppm]	Tegur-hlutfall	Fjöltoppur
2,04	2	kvintett
2,91	4	triplett
7,17	4	singlett (stakur)

Sýnið byggingaformúlur (molecular structures) **A**, **B** og **C**. Setjið jafnframt inn á byggingarfomúlu **C**, δ-gildin fyrir viðeigandi umhverfi.

A	B	C

5. (10 stig)

Ein áreiðanlegasta aðferðin til að greina amínósýru-röð peptíð- og próteinkeðja er rofaðferð Edmans (Edman degation). Aðferðin byggir á því að hvarfa Ph-N=C=S við amínó-enda keðjunnar, og rofnar þá hringsameind frá keðjunni sem "inniheldur" amínósýruhópinn. Einfalt er að einangra hringsambandið og ákvarða amínósýru-hópinn. Næsta amínósýra keðjunnar er svo rofin frá og greind á sama hátt, og þannig koll af kolli, þar til amínósýruröðin fæst.
Aðeins er hægt að ákvarða 20-50 amínósýra-bút með þessari aðferð. Til að raðgreina lengri keðju þarf fyrst að rjúfa hana niður í smærri peptíðbúta, einangra hvern bút og raðgreina með Edmans-rofi. Að lokum er hægt að ráða í amínósýruröð keðjunnar með því að bera saman raðirnar í peptíðbútunum.

a) Þrettán amínósýru-löng peptíðkeðja reyndist hafa samsetninguna; Ala, Arg, 2xAsp, 2xGlu, 3xGly, Leu, 3xVal. Sýni af peptíðinu var að hluta vatnsrofið (hydrolysed) þannig að blanda af peptíðbútum myndaðist (ath. keðjan er slembi-rofin). Frá þessari blöndu var hægt að einangra og raðgreina nokkra peptíðbúta. Finnið hver röð peptíðkeðjunnar er samkvæmt eftirfarandi niðurstöðum og sýnið jafnframt hvar amínó- og karboxýl-endar keðjunnar eru.

(i) Asp-Glu-Val-Gly-Gly-Glu-Ala
(ii) Val-Asp-Val-Asp-Glu
(iii) Val-Asp-Val
(iv) Glu-Ala-Leu-Gly-Arg
(v) Val-Gly-Gly-Glu-Ala-Leu-Gly-Arg
(vi) Leu-Gly-Arg

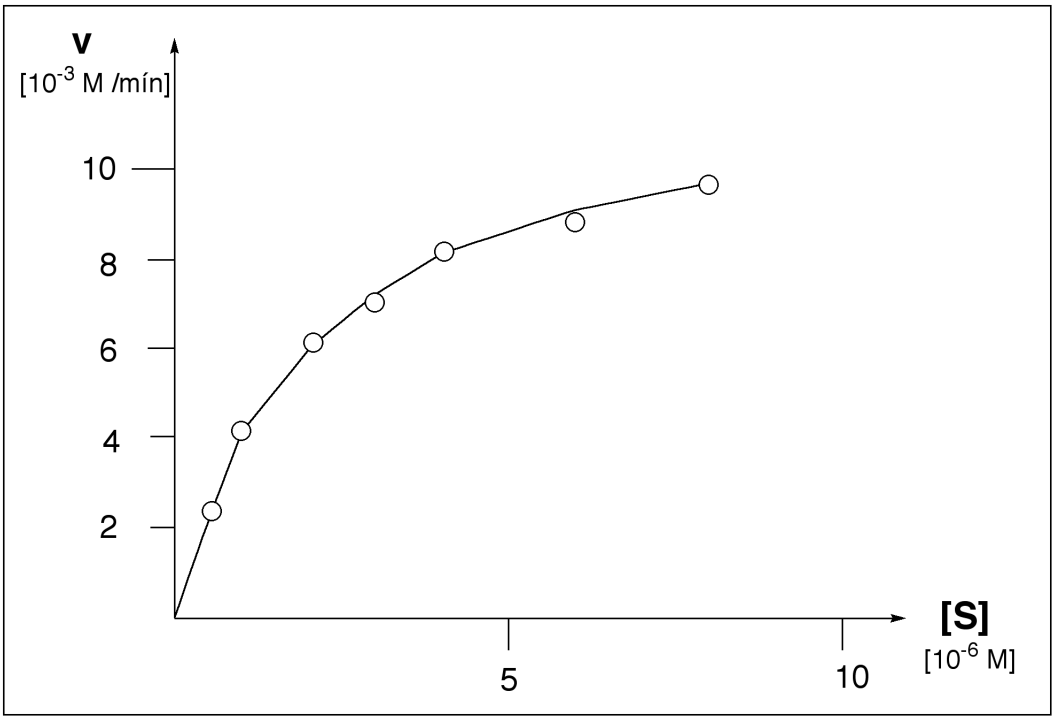
b) Peptíð- og próteinkeðjur eru einnig bútaðar niður með ýmsum sértækum hvarfefnum og ensímum, sem rjúfa aðeins við ákveðnar amínósýrur. Til dæmis hvarfast BrCN aðeins við hliðarhóp methíónín (Met), sem leiðir svo til þess að keðjan rofnar karboxýl-megin við amínósýruna. Hins vegar rýfur trypsín-ensím karboxýl-megin við amínósýrurnar arginín (Arg) og lýsín (Lys).
Tvö sýni af hreinu pólýpeptíði voru rofin, annað með BrCN og hitt með trypsín-hvata. Eftirfarandi niðurstöður fengust. Ákvarðið amínósýruröð pólýpeptíðsins.

BrCN-rof	Trypsín-hvatað vatnsrof
1. Asp-Ile-Lys-Gln-Met	a. Gln-Met-Lys
2. Lys	b. Gly-Met-Asp-Ile-Lys
3. Lys-Phe-Ala-Met	c. Phe-Ala-Met-Lys
4. Tyr-Arg-Gly-Met	d. Tyr-Arg

6. (10 stig)

Ensím eru sértækir lífefnahvatar. Hægt er að lýsa ferli ensímhvötunar þannig að hvarfefni, S (S fyrir substrate), bindst við ensím, E, og myndar komplex ES. Í ES-komplexinu getur hvarfefnið svo umbreyst í myndefni, P (P fyrir product), sem svo losnar frá ensíminu og ensímið getur starfað á ný.

Dæmigerðar niðurstöður frá hvarfhraða-mælingum á ensím-hvötun eru sýndar á myndinni hér að neðan. Á myndinni er hvarfhraðinn, v, teiknaður sem fall af styrk hvarfefnisins, [S], en heildarstrykur ensímsins, $[E_t]$, er sá sami fyrir allar mælingarnar, þ.e $[E_t] = [E] + [ES]$ = konstant.



Árið 1913 settu L. Michaelis og M.L. Menten fram einfalda jöfnu sem lýsir hraða fjölmargra ensím-hvataðra hvarfa ($[E_t]$ er konstant). Michaelis-Menten jafnan er eftirfarandi:
(<u>ATH.</u> V_{max} og K_M eru fastar)

$$v = \frac{V_{max}\ [S]}{(\ K_M + [S]\ )}$$

a) Hvert verður hvarfstig (reaction order) ensím-hvarfsins þegar S-styrkurinn er; i) mjög hár og ii) mjög lágur? Sýnið jafnframt hver hraðajafnan er við þessi tvö skilyrði.

i) [S] mjög hátt	
ii) [S] mjög lágt	

b) Michaelis og Menten settu fram líkan fyrir hvötunarferlinum þar sem gert er ráð fyrir að hratt jafnvægi sé á milli E, S og ES, en að P myndist hægt við ummyndun ES. Gangur eða hvarfþrep, hvötunarhvarfsins eru eftirfarandi:

Gangur hvarfs, hvarfþrep

S + E	$\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$	ES	Hratt jafnvægi, jafnvægisfasti K
ES	$\xrightarrow{k_3}$	P + E	hægt

Samkvæmt þessu líkani er hvarfhraðinn, v, jafn myndunarhraða P, og því gildir:

$$v = d[P]/dt = k_3[ES]$$

Ef hratt jafnvægi er á milli E, S og ES, hvert er þá sambandið milli jafnvægisfastans, K, og hraðafastanna k_1 og k_2?

Notið þessa niðurstöðu til að leiða út samband milli [ES] og heildarstyrk ensímsins, $[E_t]$ (<u>ATH</u>. $[E_t] = [E] + [ES]$), og leiðið að lokum út Michaelis-Menten jöfnuna á næstu síðu. Sýnið jafnframt samband K_M og V_{max} við hraðafastana og/eða $[E_t]$.

Helstu formúlur og fastar

$PV = nRT$

$R = 0{,}08206\ L\ atm\ K^{-1}\ mól^{-1}$
$= 8{,}314\ J\ K^{-1}\ mól^{-1}$

$T(K) = 273{,}15 + T\ (°C)$

$1\ bar = 0{,}9869\ atm$

$ax^2 + bx + c = 0 \Rightarrow$
$x = [(b^2 - 4ac)^{1/2} - b]/2a$

$K_v = 1{,}00 \times 10^{-14}\ M^2$

$M = mól/L$

$\% A = [(massi\ A)/(massi\ af\ efni)]x100$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta S_{hvarf} = S_{myndefni} - S_{hvarfefni}$

$\Delta G_{hvarf} = -2{,}303\ RTlogK$

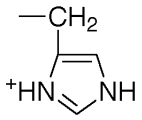
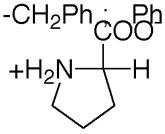
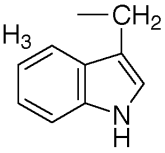
$\Delta G_{hvarf} = -nFE$
$F = 96485\ JV^{-1}\ mól^{-1}$

$aA + bB + ne^- \rightarrow cC + dD$
$E = E° - (0{,}0592/n)\ \log(([C]^c[D]^d)/([A]^a([B]^b))$
við 25°C

$pH = pK_s + \log([A^-]/[HA])$
HA = sýra
A^- = tilsvarandi basi HA

H 1,0079																	**He** 4,003
Li 6,941	**Be** 9,012											**B** 10,811	**C** 12,011	**N** 14,007	**O** 15,999	**F** 18,998	**Ne** 20,18
Na 22,990	**Mg** 24,305											**Al** 26,982	**Si** 28,086	**P** 30,974	**S** 32,066	**Cl** 35,453	**Ar** 39,95
K 39,098	**Ca** 40,078	**Sc** 44,956	**Ti** 47,88	**V** 50,942	**Cr** 51,996	**Mn** 54,938	**Fe** 55,847	**Co** 58,933	**Ni** 58,69	**Cu** 63.546	**Zn** 65,39	**Ga** 69,72	**Ge** 72,61	**As** 74,922	**Se** 78,96	**Br** 79,904	**Kr** 83,80
Rb 85,468	**Sr** 87,62	**Y** 88,906	**Zr** 91,224	**Nb** 92,906	**Mo** 95,94	**Tc** 98,906	**Ru** 101,07	**Rh** 102,91	**Pd** 106,42	**Ag** 107,87	**Cd** 112,41	**In** 114,82	**Sn** 118,71	**Sb** 121,75	**Te** 127,60	**I** 126,90	**Xe** 131,29
Cs 132,91	**Ba** 137,33	La - Lu	**Hf** 178,49	**Ta** 180,95	**W** 183,85	**Re** 186,21	**Os** 190,2	**Ir** 192,22	**Pt** 195,08	**Au** 196,97	**Hg** 200,59	**Tl** 204,38	**Pb** 207,2	**Bi** 208,98	**Po** 208,98	**At** 209,99	**Rn** 222,02
Fr 223,02	**Ra** 226,03	Ac- Lr	**Rf** 261,11	**Db** 262,11	**Sg** 266,12	**Bh** 264,13	**Hs** 269,0	**Mt** 268,0									

La 138,91	**Ce** 140,12	**Pr** 140,91	**Nd** 144,24	**Pm** 146,92	**Sm** 150,36	**Eu** 151,97	**Gd** 157,25	**Tb** 158,93	**Dy** 162,50	**Ho** 164,93	**Er** 167,26	**Tm** 168,93	**Yb** 173,04	**Lu** 174,97
Ac 227,03	**Th** 232,04	**Pa** 231,04	**U** 238,03	**Np** 237,05	**Pu** 244,06	**Am** 243,06	**Cm** 247,07	**Bk** 247,07	**Cf** 251,08	**Es** 252,08	**Fm** 257,10	**Md** 258,10	**No** 259,10	**Lr** 260.11

Amínósýra	Þriggja stafa skammstöfun	R-hópur amínósýru
Alanine	Ala	$-CH_3$
Arginine	Arg	$-CH_2CH_2CH_2NHC(NH_2)NH_2^+$
Asparagine	Asn	$-CH_2CONH_2$
Aspartic sýra	Asp	$-CH_2COOH$
Cysteine	Cys	$-CH_2SH$
Glutamine	Gln	$-CH_2CH_2CONH_2$
Glutamic sýra	Glu	$-CH_2CH_2COOH$
Glycine	Gly	$-H$
Histidine	His	
Isoleucine	Ile	$-CH(CH_3)CH_2CH_3$
Leucine	Leu	$-CH_2CH(CH_3)_2$
Lysine	Lys	$-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3^+$
Methionine	Met	$-CH_2CH_2SCH_3$
Phenylalanine	Phe	$-CH_2Ph$; $Ph = -C_6H_5$
Proline	Pro	
Serine	Ser	$-CH_2OH$
Threonine	Thr	$-CH(OH)CH_3$
Tryptophan	Trp	
Tyrosine	Tyr	$-CH_2(p\text{-}C_6H_4OH)$
Valine	Val	$-CH(CH_3)_2$

Tafla 1

δ(^{1}H)-gildi algengra atómhópa

Atómhópar/efnaflokkur		Kemísk hliðrun [ppm] miðað við TMS
Methýl alkan	CH_3-	0,7 - 1,3
Methýlen alkan	-CH_2-	1,2 - 1,6
Methín alkan	-CH-	1,4 - 1,8
Methýl allýl	CH_3-C=C	1,6 - 2,2
Methýl kétón	CH_3-C=O	2,0 - 2,4
Methýl arómat	CH_3-Ar	2,4 - 2,7
Alkan halíð	CH-X (Cl, Br, I)	2,5 - 4,0
Alkóhól	ROH	2,5 - 5,0 (breytil.)
Alkan eter	CH-OR	3,3 - 4,5
Vínýl	H-C=C	4,5 - 6,5
Arómat	H-Ar	6,5 - 8,0
Aldehýð	H-CO-R	9,7 - 10,0
Karboxýlsýra	RCOOH	11,0 - 12,0

Svör

1.

a) Anóða: 0,0010M Hvarf við koparþ.: $Cu \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

b) $[Cu^{2+}(aq)] = 3x10^{-19}$ M $K_f = 2x10^{13}\ M^{-4}$

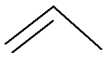
2.

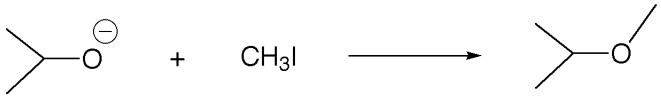
a) S = 0,048 M pH = 8,72

b) $S = \sqrt{K_{sp}(1+([H_3O^+]/K_a)}$

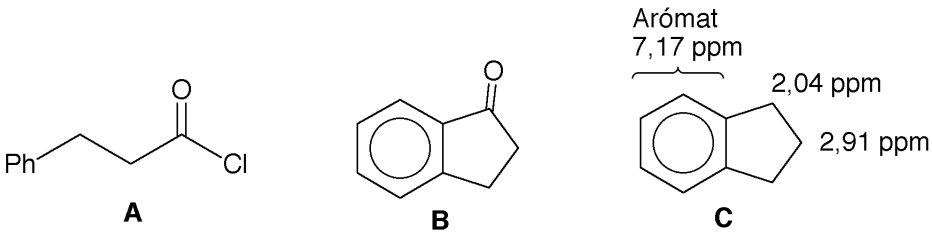
3.

a) Myndefni: THF

b) Myndefni: $H_2C{=}CHCH_3$, 

Betra væri t.d. 

4.



5.

a) Val-Asp-Val-Asp-Glu-Val-Gly-Gly-Glu-Ala-Leu-Gly-Arg

b) Tyr-Arg-Gly-Met-Asp-Ile-Lys-Gln-Met-Lys-Phe-Ala-Met-Lys

6.

a) i) $v = V_{max}$, 0.-stig ii) $v = (V_{max}/K_M)[S]$, 1.-stig mtt [S]

b) $K = k_1/k_2 = [ES]/([S][E])$

c) Höfum að $v = k_3[ES]$ og $[E_t] = [E]+[ES]$

Nú er

$$[ES] = K[S][E] = K[S]([E_t]-[ES])$$

Ef leyst er mtt [ES] =>

$$[ES] = [Et](K[S]/(1+K[S]))$$

Þar sem $v = k_3[ES]$ þá fæst að lokum:

$$v = k_3[E_t](K[S]/(1+K[S]) = k_3[E_t][S]/(K^{-1}+[S])$$

Þá er $V_{max} = k_3[Et]$ og $1/K = KM = k2/k1$