Efnafræðifélag Íslands

11. Landskeppnin í efnafræði

Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

17. mars 2012, kl. 10:00 - 13:00

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

Málning hf

Tandur ehf

Almennar leiðbeiningar

i) Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.

ii) Verkefnin eru alls átta og eru á ellefu tölusettum blaðsíðum. Auk þess eiga að vera í möppunni ykkar svarhefti, formúlublað og lotukerfi. Athugið að svo sé. Ef ykkur vantar reglustiku getið þið fengið hana lánaða hjá yfirsetufólki.

iii) Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk lotukerfis, formúlublaðs og reglustiku.

iv) Verkefnunum skal svarað í svarhefti, ekki í verkefnaheftið. Merkið svarheftin með fullu nafni og kennitölu. Dugi eitt hefti ekki má biðja um annað slíkt. Óskið þið þess getið þið fengið rissblöð, athugið þó að ekki verður farið yfir þau.

v) Vægi hvers dæmis er 10 stig. Dæmi 1-4 eru skylduverkefni; þeim þurfa allir að svara. Dæmi 5-8 eru valfrjáls; einkunn verður gefin fyrir tvö best leystu verkefnin.

vi) Ekki er gert ráð fyrir að allir geti svarað öllum verkefnunum. Þó þið getið ekki svarað nema hluta verkefnanna, þarf það ekki að þýða að þið standið ykkur ekki vel. Sum verkefnin eru mjög erfið.

vii) Verkefnin eru öll í nokkrum liðum. Ef einhverjum lið er svarað rangt og svarið notað í síðari liðum verður ekki dregið frá í seinni liðunum svo framarlega sem útreikningarnir séu réttir.

Helstu formúlur og fastar

Δx	$=$	$\sum_{\text{myndefni}} x - \sum_{\text{hvarfefni}} x$	pV	$=$	nRT
ΔG	$=$	$\Delta H - T\Delta S$	p	$=$	$\sum_i p_i$
ΔG°	$=$	$-RT \ln K$	q	$=$	$c_{sp} m \Delta T$
ΔG	$=$	$\Delta G^\circ + RT \ln Q$	pH	$=$	$-\log [\mathrm{H_3O^+}]$
ΔG°	$=$	$-nFE^\circ$	K	$=$	$\frac{1}{2}mv^2$
E	$=$	$E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$[\mathrm{H_3O^+}]$	$=$	$\frac{K_a}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C_{\mathrm{HA}}}{K_a}}\right)$
k	$=$	$A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$	pH	$=$	$pK_a + \log \frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$
E	$=$	$h\nu$	E	$=$	$\frac{hc}{\lambda}$

N_A	$=$	$6,0223 \times 10^{23}$ mól^{-1}	1 bar	$=$	0,9869 atm
R	$=$	8,31451 J·K^{-1}·mól^{-1}	1 atm	$=$	760 torr
	$=$	0,08206 L·atm·K^{-1}·mól^{-1}	K_w	$=$	$1{,}00\times10^{-14}$
F	$=$	96485 J·V^{-1}·mól^{-1}	1 kal	$=$	4,186 J
e	$=$	$1{,}602\times10^{-19}$ C	u (amu)	$=$	$1{,}661\times10^{-27}$ kg
h	$=$	$6{,}626\times10^{-34}$ J·s	m_p	$=$	$1{,}673\times10^{-27}$ kg
c	$=$	$2{,}998\times10^{8}$ m·s^{-1}	m_e	$=$	$9{,}109\times10^{-31}$ kg

Lotukerfið

1 **H** Hydrogen 1.00794																	2 **He** Helium 4.003
3 **Li** Lithium 6.941	4 **Be** Beryllium 9.012182											5 **B** Boron 10.811	6 **C** Carbon 12.0107	7 **N** Nitrogen 14.00674	8 **O** Oxygen 15.9994	9 **F** Fluorine 18.9984032	10 **Ne** Neon 20.1797
11 **Na** Sodium 22.989770	12 **Mg** Magnesium 24.3050											13 **Al** Aluminum 26.981538	14 **Si** Silicon 28.0855	15 **P** Phosphorus 30.973761	16 **S** Sulfur 32.066	17 **Cl** Chlorine 35.4527	18 **Ar** Argon 39.948
19 **K** Potassium 39.0983	20 **Ca** Calcium 40.078	21 **Sc** Scandium 44.955910	22 **Ti** Titanium 47.867	23 **V** Vanadium 50.9415	24 **Cr** Chromium 51.9961	25 **Mn** Manganese 54.938049	26 **Fe** Iron 55.845	27 **Co** Cobalt 58.933200	28 **Ni** Nickel 58.6934	29 **Cu** Copper 63.546	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Gallium 69.723	32 **Ge** Germanium 72.61	33 **As** Arsenic 74.92160	34 **Se** Selenium 78.96	35 **Br** Bromine 79.904	36 **Kr** Krypton 83.80
37 **Rb** Rubidium 85.4678	38 **Sr** Strontium 87.62	39 **Y** Yttrium 88.90585	40 **Zr** Zirconium 91.224	41 **Nb** Niobium 92.90638	42 **Mo** Molybdenum 95.94	43 **Tc** Technetium (98)	44 **Ru** Ruthenium 101.07	45 **Rh** Rhodium 102.90550	46 **Pd** Palladium 106.42	47 **Ag** Silver 107.8682	48 **Cd** Cadmium 112.411	49 **In** Indium 114.818	50 **Sn** Tin 118.710	51 **Sb** Antimony 121.760	52 **Te** Tellurium 127.60	53 **I** Iodine 126.90447	54 **Xe** Xenon 131.29
55 **Cs** Cesium 132.90545	56 **Ba** Barium 137.327	57 **La** Lanthanum 138.9055	72 **Hf** Hafnium 178.49	73 **Ta** Tantalum 180.9479	74 **W** Tungsten 183.84	75 **Re** Rhenium 186.207	76 **Os** Osmium 190.23	77 **Ir** Iridium 192.217	78 **Pt** Platinum 195.078	79 **Au** Gold 196.96655	80 **Hg** Mercury 200.59	81 **Tl** Thallium 204.3833	82 **Pb** Lead 207.2	83 **Bi** Bismuth 208.98038	84 **Po** Polonium (209)	85 **At** Astatine (210)	86 **Rn** Radon (222)
87 **Fr** Francium (223)	88 **Ra** Radium (226)	89 **Ac** Actinium (227)	104 **Rf** Rutherfordium (261)	105 **Db** Dubnium (262)	106 **Sg** Seaborgium (263)	107 **Bh** Bohrium (262)	108 **Hs** Hassium (265)	109 **Mt** Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 **Ce** Cerium 140.116	59 **Pr** Praseodymium 140.90765	60 **Nd** Neodymium 144.24	61 **Pm** Promethium (145)	62 **Sm** Samarium 150.36	63 **Eu** Europium 151.964	64 **Gd** Gadolinium 157.25	65 **Tb** Terbium 158.92534	66 **Dy** Dysprosium 162.50	67 **Ho** Holmium 164.93032	68 **Er** Erbium 167.26	69 **Tm** Thulium 168.93421	70 **Yb** Ytterbium 173.04	71 **Lu** Lutetium 174.967
90 **Th** Thorium 232.0381	91 **Pa** Protactinium 231.03588	92 **U** Uranium 238.0289	93 **Np** Neptunium (237)	94 **Pu** Plutonium (244)	95 **Am** Americium (243)	96 **Cm** Curium (247)	97 **Bk** Berkelium (247)	98 **Cf** Californium (251)	99 **Es** Einsteinium (252)	100 **Fm** Fermium (257)	101 **Md** Mendelevium (258)	102 **No** Nobelium (259)	103 **Lr** Lawrencium (262)

1. dæmi (skylda)

Í þessu dæmi eru 6 óháðir liðir. Leysið þá alla.

i) Stillið eftirfarandi oxunar/afoxunarefnajöfnu í súrri lausn. Segið til um hvaða efni oxast og hvaða efni afoxast.

$$MnO_4^- + Zn(s) \longrightarrow Mn^{2+} + Zn^{2+}$$

ii) Lýstu því hvernig myndir þú útbúa 59 mL af 6,3 M brennisteinssýru ef þú hefur aðgang að 8 M HNO_3, 18 M H_2SO_4 og 7 M HCl ásamt vatni. Nefndu, með nafni og efnaformúlu, eina sterka sýru (fyrir utan brennisteinssýru) og einn sterkan basa.

iii) Hver eftirfarandi sameinda er skautuð? Rökstyðjið. Segið einnig til um hver lögun a.m.k. tveggja af sameindunum er, með orðum og/eða myndum. CF_4, SF_6, OF_2, BF_3.

iv) Segið hvað allir stafnirnir í kjörgasjöfnunni, PV=nRT, þýða og nefnið eina einingu sem passar við hverja stærð.

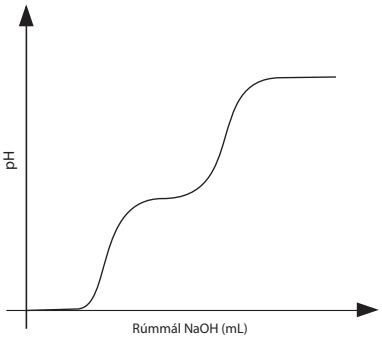
v) Hver eftirfarandi efnajafna lýsir bruna á lífrænu efni? Stillið þá jöfnu.

$$Zn(s) + Hg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)_2$$
$$H_2SO_4 + NaOH \longrightarrow H_2O + Na_2SO_4$$
$$C_3H_6O_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$${}^{4}_{2}He + {}^{9}_{4}Be \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{12}_{6}C$$

vi) Hvað eru margar sameindir í 1337 mg af 1,3-díklórópent-4-en? Teiknið efnið.

2. dæmi (skylda)

Á myndinni hér að neðan er títrunarferill tvívirkrar sýru með sterkum basa (NaOH) sýndur. Á x-ásnum er rúmmál þess basa sem bætt hefur verið í og á y-ásnum er pH gildi lausnarinnar.



Dæmi um tvívirka sýru er maleic-sýra ($C_4H_4O_4$) sem við skulum til hægðarauka kalla H_2A. Þar sem sýran er tvívirk geta tvær prótónur (vetnisatóm) losnað af henni. Það hvarf sem á sér stað þegar fyrri prótónan dettur af er:

$$H_2A + H_2O \rightleftharpoons HA^- + H_3O^+$$

i) Ritið hvarfið fyrir klofnun seinni prótununnar af sýrunni og skrifið jöfnuna fyrir sýruklofnunarföstunum (K_a) tveimur. Gildi annars þeirra er $K_a = 5{,}9 \cdot 10^{-7}$ og hins er $K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$, segið til um við hvort hvarfið hvor þeirra á.

Þegar við höfum bætt nákvæmlega nægum basa út í lausnina til að taka fyrri prótónuna algjörlega komum við að fyrri jafngildispunktinum og að þeim seinni þegar við höfum bætt nægum basa til að taka þá seinni algjörlega.

ii) Merkið svæðin fyrir fyrri jafngildispunkt, milli fyrri og seinni jafngildispunkts og eftir seinni jafngildispunkt á myndina hér að ofan.

Gerum ráð fyrir því að við séum með 25,00 mL af 0,1000 M maleic sýru og 0,1000 M NaOH.

iii-v) Reiknið pH gildið áður en basa er bætt í, á einum punkti að eigin vali fyrir fyrri jafngildispunkt og á einum punkti að eigin vali milli fyrri og seinni jafngildispunkts.

3. dæmi (skylda)

Í þessu dæmi er spurt um ólífræna efnafræði í 4 óháðum liðum. Svarið þeim öllum.

i) Ritið rafeindaskipan a) Zn og b) Al, bæði í grunnástandi og eftir að rafeind hefur verið fjarlægð til að mynda +1 jón.

ii) Teiknið Lewis-vokmyndir (e. resonance) fyrir a) ONC^- og b) NCO^-. Ritið formhleðslu hvers atóms og segið til um hvaða vokmynd er ríkjandi (þ.e. orkulægst).

iii) Notið sameindasvigrúmamyndir (e. Molecular orbital diagrams, MO diagrams) til að ákvarða fjölda óparaðra rafeinda í eftirtöldum sameindum.

a) O_2^-

b) O_2^+

c) NO^-

iv) Til skoðunar eru kóbalt-efnasamböndin 1) $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$, 2) $[CO(CN)_6]^{3-}$ og 3) $[CoCl_3(CN)_3]^{3-}$.

a) Ritið nöfn allra efnasambandanna.

b) Hver er svigrúmablöndun allra atóma í efni 2)?

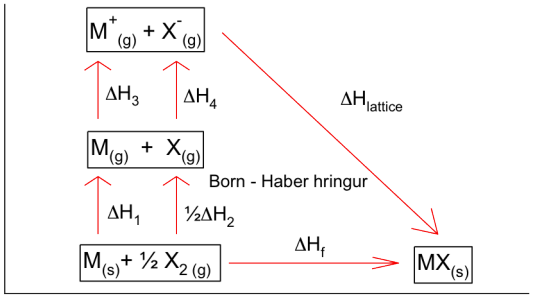
c) Teiknið allar mögulegar rúmhverfur (e. sterioisomers) efnasambandanna.

4. dæmi (skylda)

Sölt eru efnasambönd sem samanstanda af málmi og málmleysingja. Málmleysinginn tekur þá til sín rafeind og verður neikvætt hlaðinn á meðan málmurinn jónast og verður jákvætt hlaðinn. Þegar plúshlaðnar málmjónir og mínushlaðnir málmleysingjar í gasfasa tengjast, þá á sér stað útvermið efnahvarf þar sem óreiðubreytingin er neikvæð (kerfið breytist úr hlöðnum jónum á ógnarhraða yfir í fastmótaða kristalsgrind). Staðalvermibreytingin (eða staðalenþalpíubreytingin) verður þá neikvæð. Eða:

$$M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)} \longrightarrow MX_{(s)} \quad \Delta H_{\text{lattice}} < 0$$

þar sem $\Delta H_{\text{lattice}}$ er svokölluð grindarorka sameindarinnar MX (e. lattice energy). Ekki er hægt að mæla grindarorkuna með beinum hætti en hana má reikna út með svokölluðum Born-Haber hring.



Tákn	Þýðing	Tilsvarandi efnahvarf	Gildi fyrir CsI (kJ/mól)
ΔH_f	Myndunarvarmi	$M_{(s)} + \frac{1}{2}X_{2(g)} \longrightarrow MX_{(s)}$	-383,8
ΔH_1	Þurrgufunarvarmi $M_{(s)}$	$M_{(s)} \longrightarrow M_{(g)}$	63,9
ΔH_2	Tengjaorka X_2	$X_{2(g)} \longrightarrow 2\,X_{(g)}$	151,5
ΔH_3	1. jónunarorka M(g)	$M_{(g)} \longrightarrow M^{+}_{(g)} + e^{-}$	375,7
ΔH_4	Rafeindasækni X	$X_{(g)} + e^{-} \longrightarrow X-_{(g)}$	-295.2
$\Delta H_{\text{lattice}}$	Grindarorka	$M^{+}_{(g)} + X-_{(g)} \longrightarrow MX_{(s)}$	?

Lögmál Hess segir okkur að heildarvermibreyting (myndunarvarmi) fjölþrepa efnahvarfs sé einfaldlega samanlögð vermibreyting hvers þreps fyrir sig. Eða:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{\text{lattice}}$$

Saltið CsI (ekki sjónvarpsþátturinn) er stundum notað í flúrljómunarmælibúnað vegna ljómunareiginleika þess.

i) Búið til Born-Haber hring fyrir CsI. Teiknið mynd.

ii) Reiknið grindarorku CsI með viðeigandi gildum.

iii) Raðið eftirfarandi söltum eftir vaxandi grindarorku (hugsið um hvað ráði styrk tengjanna á milli jónanna). RbI, KCl, LiF, KBr, NaF, CsI.

iv) Búið til Born-Haber hring fyrir saltið $CaCl_2$ og setjið upp tilsvarandi jöfnu fyrir myndunarvarma saltsins úr frá lögmáli Hess. Þið þurfið ekki að reikna í þessum lið.

5. dæmi (val)

Þegar hitastig í massamiklum stjörnum nær $6 \cdot 10^8$ K, þá getur kjarnasamruni kolefniskjarna átt sér stað:

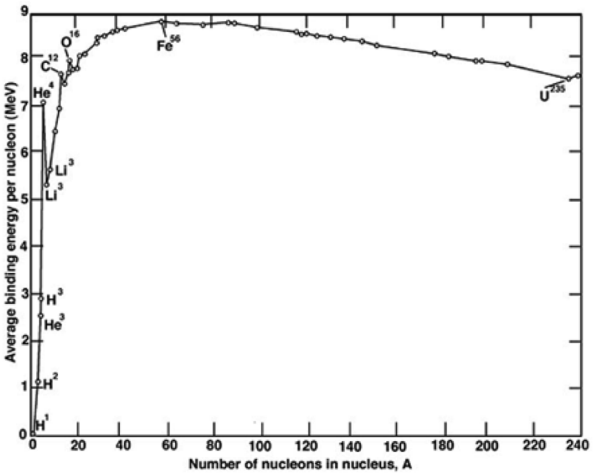
$$
{}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow \begin{cases} X + 2\alpha \\ Y + \alpha \\ Z + p^+ \\ V + n \\ W + \gamma \end{cases}
$$

i) Berið kennsl á kjarnana X, Y, Z, V og W.

ii) Kjarnasamruni súrefnis (${}^{16}_{8}\mathrm{O}$) á sér stað þegar hitastig stjarna nálgast 10^9 K. Setjið upp tilsvarandi skema fyrir kjarnasamruna súrefnis, gefið að sömu 5 geislahrörnanir eigi sér stað og við kjarnasamruna kolefnis.

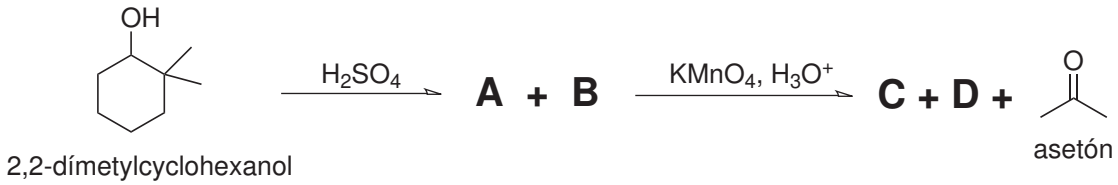
iii) Grafið neðst á síðunni sýnir meðal bindiorku per kjarneind sem fall af massatölu. Með tilvísun í grafið, útskýrið af hverju kjarnasamruni járns þekkist ekki í stjörnum.

iv) Astatín er sjaldgæfasta frumefnið í jarðskorpunni en það skýrist að hluta til ef við skoðum helmingunartíma þess, en þrjár stöðugustu samsætur þess eru ^{209}At ($t_{1/2}$ = 5.4 klst), ^{210}At ($t_{1/2}$ = 8.1 klst) og ^{211}At ($t_{1/2}$ = 7.2 klst). Reiknið hvað það tæki langan tíma fyrir eina af þessum samsætum (að eigin vali) að hrörna um 99,999%.



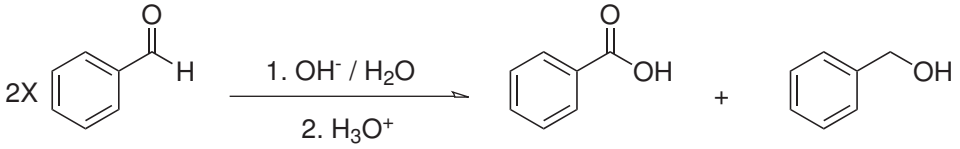
6. dæmi (val)

Sýruhvötuð afvötnun á 2,2-dimetýlcyclohexanóli leiðir til myndunar blöndu tveggja myndefna **A** og **B**. Þessi blanda var því næst oxuð með kalíum permanganati ($KMnO_4$) við súrar aðstæður og gaf það þrjú myndefni þar af var eitt þeirra asetón.

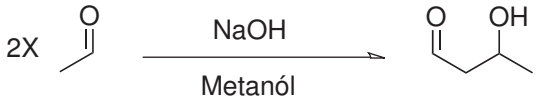


i) Sýnið byggingu myndefnanna **A**, **B**, **C** og **D**.

Árið 1853 uppgötvaði Ítalski efnafræðingurinn Stanislao Cannizzaro (1826 – 1910) ágætt, en takmarkað, hvarf sem kennt er við hann til að afoxa og oxa aldehýð. Hvarfið þykir sérstakt en í því er hýdríð (H^-) kjarnsækir. Eftirfarandi skema sýnir Cannizzaro hvarfið:

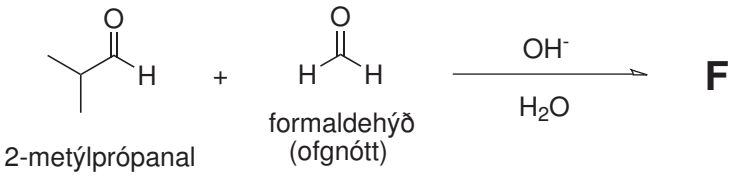


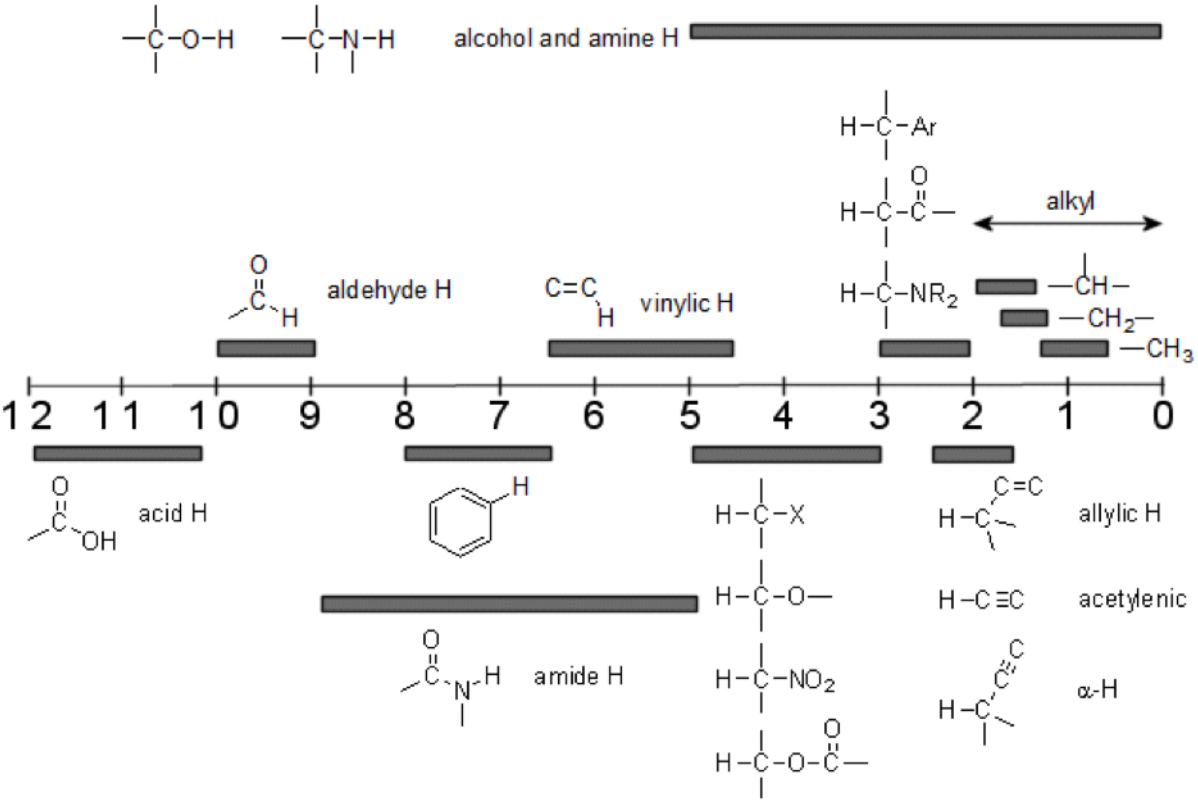
Hvarfið takmarkast hinsvegar eingöngu við aldehýð án α-prótóna þar sem viðurvist þeirra leiðir til aldól þéttingar. Eftirfarandi skema sýnir aldól þéttingu tveggja aldehýða:



Þegar 2-metýlprópanal og ofgnótt formaldehýðs voru látin hvarfast saman við basískar aðstæður í vatnslausn fékkst óþekkt efnasamband **F** ($C_5H_{12}O_2$) í 90% heimtum. **F** sýndi eftirfarandi 1H NMR róf: δ 0.9 (S, 6H), 2.5 (S, 2H) og 4.1 (S, 4H) ppm.

ii) Hvert er óþekkta myndefnið? Sýnið byggingu þess. Mynd á næstu síðu sýnir NMR hliðrunargildi nokkurra hópa.



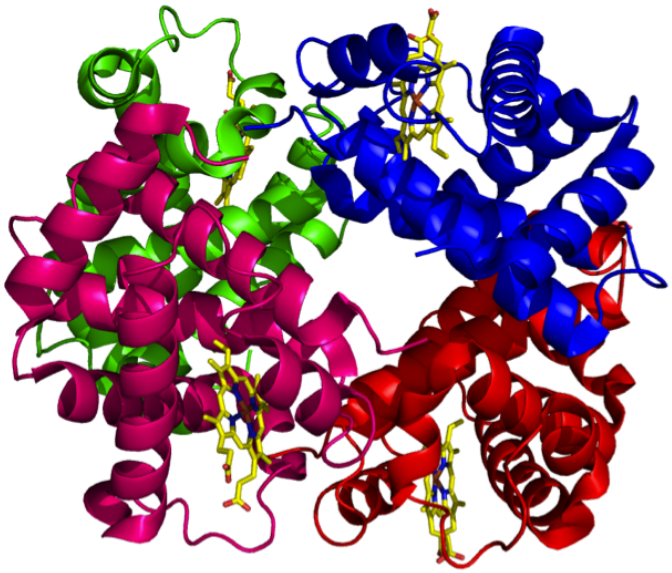

alcohol and amine H
aldehyde H
vinylic H
alkyl
acid H
amide H
allylic H
acetylenic
α-H
12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

7. dæmi (val)

Súrefni er lífsnauðsynlegt fyrir okkur öll og fer það inn í líkamann gegnum lungun og er flutt til vefja líkamans með blóðinu. Í vefjum líkamans getur súrefni myndað orku með oxun á sykrum:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Þetta hvarf losar 400 kJ af orku á hvert mól af súrefni. Upptaka blóðs á O_2 er á fjórum hem (Hm) hópum í próteininu hemoglobin (Hb) (mynd 1).



Mynd 1: Sýnir byggingu hemoglobins (Hb), einnig sést hem (Hm) hóparnir litaðir í mismunandi litum og járn-komplexinn er sýndur gulur.

Frí Hm innihalda Fe^{2+} jónir sem tengjast við fjögur N atóm á porphyrin2-lígandinum (sýndur gulur á mynd 1). Súrefni getur bundist við Fe^{2+} jónirnar í heminu og myndar þá Hm·O_2 komplex. CO getur einnig myndað komplex við Fe^{2+} og myndar þá Hm·CO komplex. CO er eitrað þar sem það binst sterkara við Hm en O_2. Jafnvægisfastinn K_1 fyrir hvarfið:

$$H + CO \rightleftharpoons Hm \cdot CO$$

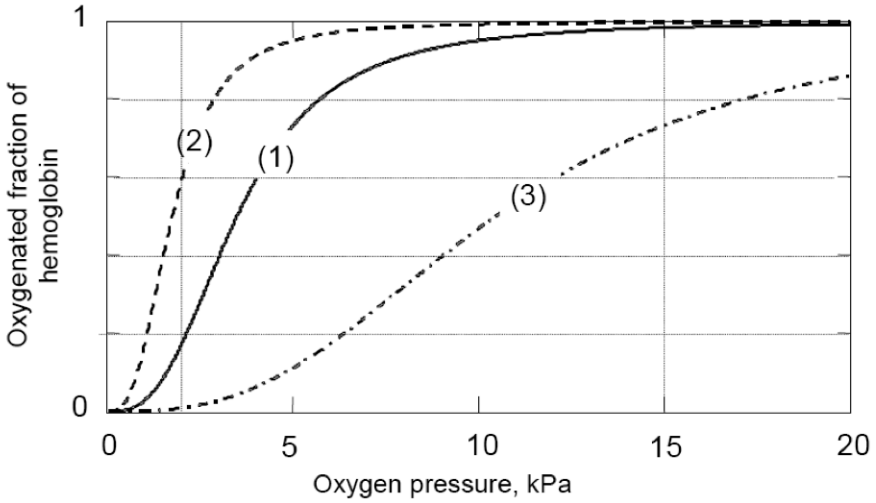
Er 10.000 sinnum stærri en jafnvægisfastinn K_2 fyrir hvarfið:

$$H + O_2 \rightleftharpoons Hm \cdot O_2$$

Hver Hb sameind getur bundið fjögur O_2 mólikúl. Blóð í snertingu við O_2 tekur upp ákveðinn hluta af súrefninu og er magnið háð þrýstingnum og er ferillinn sýndur á mynd 2 (ferill 1). Einnig eru sýndir ferlarnir (2) og (3) fyrir mismundi skert Hb. Þessi mismunandi afbrigði af Hb

eru í sjúklingum með vissa erfðafræðilega sjúkdóma.

Tengd gögn: O_2 þrýstinginn í lungunum er 15 kPa og í vöðvunum er það 2 kPa. Hámarks flæði blóðs í gegnum hjartað og lungun er $4 \cdot 10^{-4} m^3 s^{-1}$. Rauðu blóðkornin eru 40% af heildarrúmmáli blóðsins; styrkur Hb í rauðu blóðkornunum er 340 kg m^{-3}; Hb er með mólmassann 64 kg $mól^{-1}$. R = 8,314 J $mól^{-1} K^{-1}$. T = 298 K.



Mynd 2

i) Með því að nota tengslin á milli K og staðal-Gibbs-orku, $\Delta G°$, fyrir hvarfið, reiknaðu muninn á milli $\Delta G°$ gildanna fyrir hem hvörfin (1) og (2).

ii) Finndu út frá Mynd 2 (með tveim markverðum tölustöfum) hversu mörg mól af O_2 eru losuð í vöðvavef þegar eitt mól af Hb ferðast frá lungum til vöðva og til baka aftur fyrir allar þrjár mismunandi gerðir af Hb.

iii) Sérstök S-lögun upptökuferils 1 er vegna flókinni byggingareiginleika Hb. Skert starfsemi Hb sem sést á ferli 2 er ekki ákjósanleg vegna þess að (veljið einn lið og skrifið í svarbók):

a) Bindingin við O_2 er of veik.

b) Bindingin við O_2 er of sterk.

c) Hámarks súrefnisgeymslurýmdin (e. capacity) er of lág.

d) Skerta starfsemin er afleiðing CO eitrunar.

iv) Hversu mikið súrefni (í mól s^{-1}) getur blóðið í vefjum geymt í venjulegu Hb (1)?

v) Reiknaðu hámarksaflið sem líkaminn getur myndað (miðað við að það takmarkist af súrefnisflutningi).

8. dæmi (val)

Galvanísella er útbúin með því að dýfa koparstöng í 0,0200M koparsúlfat-lausn í einu glasi og silfurstöng í 0,0200M silfurnítrat-lausn í öðru. Lokst var tengt á milli með vír og saltbrú. Gefin eru hálfhvörfin:

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \quad E^\circ = 0{,}337V$$
$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag_{(s)} \quad E^\circ = 0{,}779V$$

i) Teiknið upp mynd af uppsetningunni. Merkið greinilega í hvaða átt jónir flæða í saltbrúnni, í hvaða átt rafeindir flæða í vírnum og hvar anóðan og katóðan eru.

ii) Ritið stilla efnajöfnu hvarfsins sem á sér stað í sellunni.

iii) Reiknið staðalíspennu og íspennu sellunnar.

iv) Reiknið jafnvægisfasta hvarfsins, K.

v) Hvaða áhrif myndi það hafa að skipta silfurnítratinu út fyrir silfurklóríð?